CHEMISCH-ANALYTISCHE

UNTERSUCHUNGEN

VON

G. BRÜGELMANN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

IN DER

NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT TÜBINGEN.

Separatabdruck aus Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie.
Jahrgang XV. & XVI.

WIESBADEN.
DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.
1877.

CHEMISCH-ANALYTISCHE

UNTERSUCHUNGEN

VON

G. BRÜGELMANN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

IN DER

NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT TÜBINGEN.

Separatabdruck aus Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie.
Jahrgang XV. & XVI.

WIESBADEN.
DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.
1877.

Inhalt.

Seite

I. Eine neue, die gleichzeitige quantitative Ermittelung des Chlors gestattende Methode zur Bestimmung von Phosphor und Schwefel in organischen Substanzen 5

II. Nachträge: I. Methode zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase . 32
II. Zur Reindarstellung des gekörnten Aetzkalkes . . . 42

III. Eine neue Methode zur gewichts- oder maassanalytischen Bestimmung von Phosphor, Arsen, Schwefel, Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen, und zwar in den Verbindungen sowohl, wie in den Vegetabilien, den Animalien und bezüglich des Schwefels auch in Leuchtgase 43

IV. Zur maassanalytischen Bestimmung der Arsensäure und der Phosphorsäure durch Uranlösung 58

V. Zur maassanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung in sauren Flüssigkeiten 61

VI. Zur Reinigung des bei quantitativen Analysen erhaltenen schwefelsauren Baryts 64

VII. Zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase 66

I.

Eine neue, die gleichzeitige quantitative Ermittelung des Chlors gestattende Methode zur Bestimmung von Phosphor und Schwefel in organischen Substanzen.

Phosphor und Schwefel, insbesondere aber Schwefel, in organischen Substanzen zu bestimmen, welche diese Elemente nur höchst spärlich enthalten und deshalb in grösseren Quantitäten auf dieselben untersucht werden müssen, ist nach den bekannten Methoden mit gewissen Schwierigkeiten verbunden.

Veranlasst durch einige Phosphor- und Schwefelbestimmungen in Pflanzentheilen, habe ich deshalb zunächst für diese eine neue Methode ausgearbeitet, nach welcher sich auch sehr bedeutende Substanzmengen — bis zu 20 Grm. in 2 Stunden — leicht und schnell bewältigen lassen. Dieselbe bietet indessen ausserdem, wie weitere Versuche gezeigt haben, noch in anderen Beziehungen einige Vortheile, nämlich einmal in der Möglichkeit Chlor neben Phosphor und Schwefel zu bestimmen, dann darin, dass bei der Untersuchung Chlor und zugleich auch Stickstoff enthaltender Körper die Bildung des Cyans vermieden wird, ferner in der bequemen und durchaus sicheren Behandlung flüssiger, sehr leicht flüchtiger Verbindungen und endlich in der Anwendung verhältnissmässig nur kleiner Mengen von Reagentien.

Während die bekannten Verfahrungsweisen entweder überhaupt nur die Untersuchung geringer Substanzmengen erlauben, oder aber, sobald grössere Quantitäten und namentlich auch flüssige leichtflüchtige Verbindungen ins Spiel kommen, demgemäss eine weit grössere Menge von Reagentien beanspruchen, verlangt deren die nach einigen allgemeineren Betrachtungen zu beschreibende Methode für sämmtliche Fälle dasselbe unbedeutende Quantum.

Nach dieser neuen Methode wird die Zerstörung der organischen Materie durch einen Sauerstoffstrom in einem an beiden Seiten offenen

Verbrennungsrohre bewirkt, während die Bindung der hierdurch in Phosphorsäure und Schwefelsäure verwandelten Elemente Phosphor und Schwefel, sowie des Chlors durch eine kurze Schicht von Aetzkalk und zwar gekörntem Aetzkalk geschieht.

Es mag im ersten Augenblicke befremden, den Kalk grade für den gedachten Zweck anzuwenden, da er zu der Bildung des schwerlöslichen schwefelsauren Kalkes bei Schwefelbestimmungen Veranlassung gibt; doch ist dies, wie nachstehend gezeigt werden wird, nur in den seltensten Fällen bei der Ausführung der Methode zu berücksichtigen, wogegen der Kalk einige andere sehr wesentliche Eigenschaften besitzt, welche ihm vor den übrigen hier in Betracht kommenden Substanzen unbedingt den Vorzug einräumen.

Kohlensaures Natron sowohl, wie kohlensaurer Baryt und kohlensaure Magnesia, welche beide bereits zur Vertretung des kohlensauren Natrons bei Schwefelbestimmungen vorgeschlagen worden, sind in ihrer Anwendung von verschiedenen Nachtheilen begleitet. Was zuerst den Baryt betrifft, so bietet derselbe, sobald er in Säuren vollständig löslich ist, allerdings die Gewähr, frei von Schwefelsäure zu sein; der bei der Oxydation entstehende, bei der nachherigen Behandlung der geglühten Masse mit Wasser und Säure zurückbleibende schwefelsaure Baryt ist aber überaus stark verunreinigt und dann ist der Baryt natürlich in allen den Fällen unbrauchbar, in denen man vor der Ausfällung der Schwefelsäure unlösliche Stoffe durch Filtration zu entfernen hat. Die Magnesia wird sich wohl nicht leicht, wenigstens nicht so leicht wie der Kalk insbesondere in grösseren Mengen ganz schwefelsäurefrei darstellen lassen, auch würde sie die Bestimmung des Chlors, wegen der leichten Zersetzbarkeit des Chlormagnesiums schon in niedriger Temperatur nicht gestatten; ihre Anwendung wird aber dadurch schon bei der zu beschreibenden Methode ganz unmöglich, dass Chlormagnesium nach Fresenius*) einen lösenden Einfluss auf schwefelsauren Baryt ausübt, und dass schwefelsaure Magnesia, bei stärkerem Glühen an sich schon etwas zersetzbar, mit Kohle geglüht schweflige Säure, im Wasserdampf geglüht aber Schwefelsäure unter Zurücklassung von Magnesia ausgibt. Phosphorbestimmungen liessen sich jedenfalls auch mit Baryt oder Magnesia, Chlorbestimmungen auch mit Baryt ausführen; allein hierin würde dem Gebrauch des Kalkes gegenüber zum Mindesten kein Vortheil begründet sein. Ein Hauptübel-

*) Dessen Anl. z. quantit. chem. Anal. 5. Aufl. S. 129.

stand in dem Gebrauche des kohlensauren Natrons endlich für Schwefelbestimmungen im Allgemeinen besteht darin, dass es fast stets durch schwefelsaures Natron verunreinigt ist. Es gilt dies wenigstens von dem im Handel als chemisch rein vorkommenden kohlensauren Natron. Dasselbe lässt sich nun zwar auf Umwegen ganz frei von Schwefelsäure erhalten, aber abgesehen hiervon ist seine Anwendung bei der zu beschreibenden Methode desshalb unzweckmässig, weil es in höherer Temperatur einmal das Glas sehr stark angreift, was eine nachherige langwierige Abscheidung der aus demselben aufgenommenen Kieselsäure bedingt, dann die Eigenschaft hat, stark zusammenzusintern. Hierdurch erweitert sich der Kanal zwischen der Wandung des Verbrennungsrohres und dem kohlensauren Natron, so dass während des Verlaufes der Operation die Absorptionsfähigkeit der vorgelegten Schicht desselben verringert werden muss.

Von der grössten Bedeutung für die zu beschreibende Methode ist es daher, dass der Aetzkalk auch in der höchsten Temperatur unveränderlich ist und sich in Folge dessen mit grossem Vortheil gekörnt — die Darstellung des gekörnten Kalkes wird nachher beschrieben — anwenden lässt. Schichten gekörnter Absorptionsmittel wirken, wenn die Körner eine geeignete Grösse haben, und das Material zumal wie beim Aetzkalk porös ist, dadurch, dass ein sie passirendes Gasgemisch gezwungen ist, sie nach allen Richtungen hin zu durchdringen, weit intensiver als Schichten pulverförmiger Absorptionsmittel mit einem an ihrer Oberfläche befindlichen Kanale. Dementsprechend zeigte sich bei der Ausarbeitung der zu beschreibenden Methode eine Schicht gekörnten Aetzkalkes von nur 10 Cm. Länge und einem Gewicht von nur etwa 10—15 Grm. als für alle Fälle ausreichend und vollständige Sicherheit bietend. Dazu kommt noch, dass der Kalk verhältnissmässig leicht in grösserer Menge rein und insbesondere frei von Schwefelsäure zu erhalten ist, dass er das Glas der Verbrennungsröhren so gut wie nicht angreift und, da er das ohnehin zu Chlorbestimmungen in organischen Verbindungen dienende Material bildet, ein bequemes Mittel abgibt, unter Anwendung von Salpetersäure bei der Auflösung des Rohrinhaltes, Phosphor und Schwefel neben Chlor zu bestimmen.*)

*) Brom und Jod lassen sich nach dieser Methode nicht zugleich nachweisen. Bekanntlich geht Jodcalcium unter Luftzutritt und ebenso in einem Sauerstoffstrom erhitzt ganz in Aetzkalk über; wenn nun auch die Zersetzbarkeit des Bromcalciums unter denselben Verhältnissen eine geringere, so ist sie doch schon so gross, dass durch die Wegführung von Brom durch den Gasstrom bedeutende

Das bei der Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen sich bildende Quantum von schwefelsaurem Kalk wird in der Regel ein so geringes sein, dass es bei der Behandlung des Rohrinhaltes mit Wasser und Säure ohne weiteres in Lösung geht. Hat man aber mit sehr schwefelreichen Verbindungen zu thun, so lässt sich die Wahl der zu untersuchenden Gewichtsmenge stets so treffen, dass der entstehende schwefelsaure Kalk sich in nicht zu bedeutenden Flüssigkeitsmengen löst. Der Schwefelkohlenstoff z. B., die an Schwefel reichste organische Verbindung, kam nach der zu beschreibenden Methode mit 0,3155 Grm. zur Untersuchung. In 0,3155 Grm. Schwefelkohlenstoff ist aber enthalten die beträchtliche Quantität von 0,266 Grm. Schwefel, entsprechend 1,131 Grm. schwefelsaurem Kalk, welcher aufgenommen wurde von einer aus der Auflösung des Rohrinhaltes mit Wasser und Säure resultirenden, etwas über 500 CC. haltenden, also der Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes in Wasser ungefähr entsprechenden Flüssigkeitsmenge. Man wird also in derselben Weise, wie man bei Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen in organischen Körpern von kohlenstoffreicheren weniger als von kohlenstoffärmeren nimmt, im vorliegenden Falle von schwefelreicheren weniger als von schwefelärmeren Substanzen in Untersuchung ziehen.

In Folge der Anwendung des Aetzkalkes kann man bei der zu beschreibenden Methode die Phosphorsäure nicht auch als phosphorsaure Ammon-Magnesia fällen. Die hier statthafte Bestimmung der Phosphorsäure durch Uranlösung auf gewichtsanalytischem Wege, nach Leconte, Arendt und W. Knop, verbürgt indessen bei schneller und sicherer Ausführbarkeit, ebenfalls vollkommen genaue Resultate. Bei der Untersuchung kalkhaltiger Substanzen, wie z. B. der Pflanzentheile, würde man ohnehin die Phosphorsäure weit einfacher als phosphorsaures Uranoxyd bestimmen, da alsdann eine Abscheidung des Kalkes, welche der Fällung der Phosphorsäure als phosphorsaure Ammon-Magnesia vorhergehen müsste, überflüssig ist. Die rasch beendigte maassanalytische Bestimmungsweise der Phosphorsäure, ebenfalls mit Uranlösung, nach Leconte und Neubauer, lässt sich auch häufig in den hier in Betracht zu ziehenden Fällen, nämlich wenn durch den Versuch weder Eisen noch Thonerde in die Lösung kommen und ausserdem die Phosphorsäure in nicht zu kleinen Mengen vorhanden, ausführen. Die gewichtsanalytische Bestimmung

---

Fehler veranlasst werden. Auch in dieser Beziehung steht das Brom zwischen dem Chlor und dem Jod.

der Phosphorsäure wird dagegen durch so geringes Vorhandensein von Eisen (und Thonerde), wie dasselbe z. B. in den Pflanzentheilen enthalten ist, nicht beeinträchtigt. Würde, was ausnahmsweise eintreten mag, die in der Flüssigkeit vorhandene Eisenmenge dennoch zu beträchtlich sein, um die Phosphorsäure direct durch Uranlösung fällen zu dürfen, so könnte man zuerst den dem vorhandenen Eisen entsprechenden Theil der Säure als phosphorsaures Eisenoxyd*) und hierauf erst den Rest derselben als phosphorsaures Uranoxyd bestimmen. Anwesenheit grösserer Mengen von Eisen oder Thonerde würden allerdings die Bestimmung der Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon erfordern; derartige Quantitäten von Eisen und Thonerde werden indessen wohl kaum jemals in die zu untersuchende Flüssigkeit gelangen.

Der im Handel vorkommende sogenannte gebrannte Marmorkalk, wie er zu Chlorbestimmungen dient, ist ab und zu ohne weiteres auch zu Schwefel- und Phosphorbestimmungen geeignet. Er enthält zwar stets Eisen und in der Regel auch wohl Thonerde, doch beide oft in so geringer Menge, dass die Bestimmung der Phosphorsäure mit Uranlösung nicht dadurch beeinflusst wird, zumal die zur Auflösung kommende Kalkmenge, wie bereits erwähnt, nur etwa 10—15 Grm. beträgt. Von Phosphorsäure ist der Marmorkalk wohl immer frei, kleinere Quantitäten von Schwefelsäure enthält er dagegen in den meisten Fällen.

Ist man nun nicht in der Lage, sich einen Marmorkalk von der erforderlichen Reinheit zu verschaffen, so lässt sich durch Darstellung ein vollkommen brauchbares Präparat erhalten.

Der von mir zur Erreichung dieses Zweckes eingeschlagene Weg besteht im Principe darin, dass zuerst reiner salpetersaurer Kalk hergestellt und dieser durch Glühen in Aetzkalk verwandelt wird.

I. Darstellung von reinem Aetzkalk.

Der zu verarbeitende Kalk, am besten chlorfreier gebrannter Marmorkalk, wird zuerst in einer Porcellanschale mit Wasser gelöscht und dann mit chlorfreier Salpetersäure soweit behandelt, dass ein kleiner Theil ungelöst, die Reaction also stark alkalisch bleibt. Auf diese Weise scheidet man Eisen und Thonerde gänzlich ab. Ohne dieselben vorher abzufiltriren, dampft man die Flüssigkeit nunmehr über freiem Feuer soweit ein,

*) Aus einer relativ viel Phosphorsäure und wenig Eisenoxyd enthaltenden sauren Lösung fällt essigsaures Ammon nach Wittstein ein phosphorsaures Eisenoxyd, in dem auf 1 Aeq. Phosphorsäure constant 1 Aeq. Eisenoxyd kommt.

bis der Siedepunkt auf 140° C. gestiegen ist; die zum Kochen erhitzte Lösung zeigt alsdann an ihrer Oberfläche eine Haut von ausgeschiedenem salpetersaurem Kalk. Diese heissgesättigte Lösung, welche nach dem Erkalten sehr zähflüssig geworden, wird in ein passendes Becherglas oder Standgefäss gebracht und in demselben mit 2 Raumtheilen einer Mischung von 2 Vol. absolutem Alkohol und 1 Vol. Aether durch Umrühren innig gemischt. Das Ganze wird nun, damit der Aether sich nicht verflüchtigt, in einen nachher zu verschliessenden Kolben übergefüllt. Nach 12 Stunden langem Stehen trennt man die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Niederschlage durch Filtration. Hierdurch werden Quarzkörner, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Eisen und Thonerde vollkommen beseitigt, und die ablaufende Lösung enthält nunmehr reinen salpetersauren Kalk. Dieselbe wird jetzt in einer Porcellanschale durch Abdampfen, was wieder, wenn die Schale geräumig genug, über freiem Feuer geschehen kann, ohne dass Alkohol und Aether Feuer fangen, erst von diesen befreit und zuletzt unter Umrühren vollständig eingetrocknet. Von dem so erhaltenen festen, salpetersauren Kalk, welchen man seiner grossen Zerfliesslichkeit wegen in einem gut zu verschliessenden Glase aufbewahrt, wird ein kleiner Theil in einen Porcellankolben gebracht und der Kolben in einem passenden Ofen, am besten wohl einem Gasofen, da man in einem solchen den ganzen Kolben übersehen kann, zum Glühen erhitzt. Sobald der salpetersaure Kalk zersetzt ist, sobald also die Gasentwicklung aufhört, wird eine neue Quantität desselben eingeführt und so fort. Nachdem in dieser Weise sämmtlicher salpetersaurer Kalk in Aetzkalk verwandelt, wird der Kolben nach genügendem Erkalten zur Erlangung des Inhaltes zerschlagen. Der gewonnene Aetzkalk wird vollständig von den anhaftenden Porcellanscherben befreit, in sehr kleinen Theilen, denn sonst erhält man verhältnissmässig weit mehr Pulver, in einem Porcellanmörser zerstossen, bis die grössten Körner noch etwa 5 Mm. Durchmesser haben, und endlich das feine Pulver durch ein Sieb mit 1 Mm. weiten Oeffnungen entfernt. Genau in dieser Weise wird auch der Marmorkalk zu seinem Gebrauche vorbereitet.

Man trage in den glühenden Porcellankolben nicht auf einmal zu grosse Mengen von salpetersaurem Kalke ein, damit kein Uebersteigen der durch die Gasentwicklung in lebhaftes Schäumen versetzten geschmolzenen Masse stattfinden kann.

Bei der eben mitgetheilten Darstellungsweise des reinen Aetzkalkes ist keine Rücksicht auf eine etwaige Verunreinigung der zu verarbeiten-

den Kalkart durch Chlor genommen worden, da chlorfreier Kalk häufiger vorkommt. Der Vollständigkeit wegen, und damit es für alle Fälle genüge, soll in folgendem angegeben werden, wie das beschriebene Verfahren zu erweitern ist, um auch das Chlor zu entfernen.

Zu diesem Ende löst man den Kalk zuerst wiederum in Salpetersäure, concentrirt die Lösung durch Eindampfen und fällt nun den Kalk mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon in einem geräumigen Becherglase, oder bei der Verarbeitung grösserer Kalkmengen, in einem hohen, grossen Standgefässe aus. Der kohlensaure Kalk wird nun durch Decantiren mit destillirtem, chlorfreiem Wasser, unter gründlichem Umrühren nach dem jedesmaligen neuen Aufgiessen desselben so lange gewaschen, bis die letzten Waschwasser — welche man, damit die Reaction nicht durch allzugrosse Verdünnung der Flüssigkeit an Schärfe verliert, nur in kleinen Mengen anwendet — mit Silberlösung geprüft, nicht mehr die geringste Reaction auf Chlor erkennen lassen. Dieser Punkt wird schnell erreicht, da sich der kohlensaure Kalk ausgezeichnet absetzt.*) Nachdem derselbe so vom Chlor vollkommen befreit worden, löst man ihn alsdann von Neuem in der Weise in chlorfreier Salpetersäure, dass ein kleiner Theil unzersetzt bleibt, um Eisen und Thonerde abzuscheiden. Ebenso verdampft man die Lösung wieder bis zum Siedepunkte 140° C. und verfährt zur Beseitigung der übrigen Verunreinigungen in allen Stücken wie oben auseinandergesetzt worden.

Hat man mit Kalkarten zu thun, welche nur die eine oder die andere der erwähnten Beimengungen enthalten, so vereinfacht sich selbstverständlich dementsprechend das angegebene Reinigungsverfahren.

Zur Verarbeitung von etwa 500 Grm. Marmorkalk, welche sich nach der eben beschriebenen Darstellungsweise des reinen Aetzkalkes gut bewältigen lassen und — unter der Voraussetzung, dass keine unvorhergesehenen Verluste eintreten — Material für etwa 20 Analysen liefern, wählt man zweckmässig einen Porcellankolben von etwa 8 — 10 Cm. Durchmesser.**) Derselbe sei auf der Innenseite womöglich nicht glacirt,

---

*) Um ein Beispiel anzuführen, sei erwähnt, dass eine Probe von kohlensaurem Kalk, welche aus 150 Grm. chlorfreiem Marmorkalk erhalten und mit 5 Grm. Chlorcalcium verunreinigt worden, nach 15maligem Decantiren mit chlorfreiem destillirtem Wasser in einem grossen Becherglase von etwa 3 Liter Inhalt, wieder vollkommen chlorfrei war.

**) Porcellankolben von 6,5 und 9,5 Cm. Durchmesser liefert die Königl. Sächs. Porcellanmanufactur in Meissen.

da der Kalk aus einem solchen gar keine, oder höchstens in keiner Weise störende Spuren von Kieselsäure und Thonerde aufnimmt. Der gewonnene Aetzkalk haftet nicht an der Wandung des Kolbens, bildet aber gleichwohl eine zusammenhängende poröse Masse von der Form desselben.

In Folge dessen lässt er sich leicht von dem Porcellan des Kolbens, nachdem dieser vorsichtig zerschlagen, so vollständig trennen, dass er sich ganz klar und ohne den kleinsten Rückstand zu hinterlassen in Säure löst. Sollte der Kolben beim Erhitzen springen, so wird, wenn dies nicht ganz zu Anfang geschieht, die Operation doch fast immer in demselben glücken, denn die bereits vorher gebildete dichte Schicht von Aetzkalk an seiner Wandung hält ihn zusammen, ersetzt ihn also gewissermaassen.

II. Ausführung der Methode.

Die Ausführung der Methode, obgleich für sämmtliche Fälle in der Hauptsache dieselbe bleibend, verlangt doch im Einzelnen, insbesondere aber jenachdem man mit «festen Substanzen aller Art, sowie flüssigen, nicht flüchtigen Verbindungen», oder aber mit «flüssigen flüchtigen Verbindungen» zu thun hat, einige Modificationen. Es soll daher der besseren Uebersicht wegen zuerst die Untersuchung der in die erste der beiden erwähnten Abtheilungen, alsdann diejenige der in die zweite Abtheilung gehörigen Körper abgehandelt werden.

1. Feste Substanzen aller Art, sowie flüssige, nicht flüchtige Verbindungen.

Die hierher gehörenden Körper werden, wenn sie in kleineren Quantitäten verbrannt werden sollen, in einem Porcellan- oder Platinschiffchen, dagegen, wenn grössere Mengen in Untersuchung zu ziehen sind in anderer geeigneter Weise, also etwa in einem kleinen Glaskolben mit beim Einfüllen in das Rohr einzuschiebendem Halse oder auch in einer kleinen Schale abgewogen und dann stets für sich in das Rohr gebracht. Es wird hiermit besonders darauf aufmerksam gemacht, dass es durchaus nicht nöthig ist, falls die Substanz in Körnern oder überhaupt in grösseren in das Rohr passenden Stücken vorhanden, diese erst zu zerkleinern. Die Erbsen und die Haselnusskerne z. B. wurden ohne weiteres als solche, die Haselnussschalen nur nach ganz gröblichem Zerstossen, so dass die Stücke in das Rohr passten, verbrannt, und verfährt man ebenso mit Vortheil immer, wenn es die Natur der Substanz erlaubt, sie in Stücken oder auch Krystallen anzuwenden.

Die Länge des Verbrennungsrohres, dessen innerer Durchmesser etwa 12 Mm. betrage, richtet sich einmal nach der Natur, dann auch nach der Menge der zu untersuchenden Substanz. Die anzuwendende Schicht des gekörnten Aetzkalkes dagegen ist ein für allemal nur 10 Cm. lang. Ebenso ist die Substanz von dem Ende des Rohres, durch welches der Sauerstoff eintritt, stets ungefähr 15 Cm. weit entfernt. Einige Verbindungen entwickeln beim Erhitzen, und dies gilt insbesondere von den unzersetzbar flüchtigen, eine solche Menge leicht entzündlicher Dämpfe, dass Explosionen nicht leicht zu vermeiden sein würden, wenn solche Körper ohne weiteres vor die glühende Kalkschicht gebracht und alsdann im Sauerstoffstrome verbrannt werden sollten. Diese Explosionen lassen sich aber mit Sicherheit abwenden, wenn man, was Warren für Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen in organischen Verbindungen in gleicher Absicht zuerst vorgeschlagen, vor die Kalkschicht eine Lage von dichtem, feinfaserigem Asbest bringt.

Das Beschicken des an seinen beiden Enden durch Erhitzen vor der Lampe von den scharfen Glaskanten befreiten Rohres geschieht nun in folgender Weise: Das eine Ende desselben wird mit einem geeignet zusammengebogenen Platinblech geschlossen, welches man etwa 2 Cm. weit einschiebt, und welches sich ziemlich fest, sodass es einen gewissen Halt hat, an die Wandungen des Rohres anlegen muss. Hierauf wird, damit dieselbe möglichst dicht zu liegen kommt, unter gelindem Aufklopfen des Rohres, die 10 Cm. lange Schicht des gekörnten Aetzkalkes eingefüllt und die noch leere Partie des Rohres alsdann sorgfältig von den anhaftenden Kalktheilchen gereinigt. Hat man mit Körpern zu thun, welche wie die meisten Pflanzentheile in grösseren Stöcken sich anwenden lassen und daher gestatten, die Kalkschicht gegen das zusammengebogene Platinblech hin zusammenzudrücken, so bringt man dieselben direkt vor die Kalkschicht; ermöglicht dies die Substanz aber nicht, befindet sie sich in einem Schiffchen, oder kann sie überhaupt, etwaiger leichter Zersetzbarkeit oder Flüchtigkeit wegen, erst dann in das Rohr eingeführt werden, wenn die Kalkschicht bereits zum Glühen gebracht ist, so gibt man derselben alsdann dadurch den nöthigen Halt, dass man zwischen sie und die Substanz eine etwa 5 Cm. lange Lage in ihrer Grösse dem Rohrdurchmesser angepasster Glasstückchen, welche man in bekannter Weise mit einem Schlüssel von einem Verbrennungsrohre — das Glas muss schwer schmelzbar sein — abbrechen kann, bringt. Die Glasstückchen werden bei solchen Substanzen, welche keinen Phosphor enthalten, der

sich bekanntlich in der Glühhitze mit Platin verbindet, vortheilhaft ganz oder auch theilweise durch ein passend zusammengebogenes Platinblech, welches sich möglichst vollständig an die Wandung des Rohres anlegt, ersetzt. — Platin wird nun zwar auch bei chlorhaltigen Verbindungen durch den mit ihm in Berührung sich befindenden Aetzkalk etwas angegriffen; denn obwohl derselbe an sich keine Einwirkung auf das Platin äussern würde, findet eine solche doch durch Vermittelung des vorhandenen Chlorcalciums als Flussmittel statt. Sie ist aber so oberflächlich, dass es nicht nöthig, ihretwegen die Anwendung des Platins zu umgehen; auf die Resultate ist sie von gar keinem Einfluss. — Es ist für das Gelingen der Versuche wesentlich, der Kalkschicht in der eben erwähnten Art einen festen Halt zu geben, damit sich an keiner Stelle derselben ein Kanal bilden kann; denn ist ein solcher vorhanden, so ist es als sicher anzunehmen, dass Verluste entstehen. Liegen Körper zur Untersuchung vor, welche Veranlassung zu Explosionen geben können, oder ist man in dieser Beziehung nicht sicher, so fügt man zwischen die Kalkschicht und die Substanz, ausser der 5 Cm. langen Schicht von Glasstückchen oder dem sie ersetzenden Platinblech, welche beide in diesem Falle auch noch den Zweck haben, die Kalkschicht vor Verunreinigung durch Asbestfasern zu schützen, eine etwa 15 Cm. lange, lockere aber doch dichte Schicht von feinfaserigem Asbest ein, den man, wenn er durch organische Substanz verunreinigt sein sollte, vorher aus Vorsicht gut ausglüht.

Nach dem Gesagten ist es klar, dass sich eine für alle Fälle geeignete Länge des Verbrennungsrohres nicht angeben lässt; im Allgemeinen wird ein solches von 40—50 Cm. sich als passend erweisen. Die jedesmalige erforderliche Länge desselben lässt sich aber unter Berücksichtigung der betreffenden Umstände leicht bestimmen; ausserdem schadet es nicht, wenn das Rohr etwas zu lang gewählt werden sollte.

Das in der beschriebenen Weise vorbereitete Rohr wird nun vorsichtig so in den Verbrennungsofen gelegt, dass aus demselben etwa 3 Cm. der Seite, welche mit dem Sauerstoffgasometer in Verbindung gesetzt wird, hervorragen. Sollen Verbindungen verbrannt werden, welche beim Erhitzen explosive Dämpfe entwickeln, befindet sich also eine Asbestschicht im Rohre, so gibt man ausserdem der zur Aufnahme desselben bestimmten Rinne, in der Regel wohl einer Eisenblechrinne, eine solche Lage, dass sie nur den Theil unterstützt, welcher die Kalkschicht und die diese von der Asbestschicht trennenden Glasstückchen oder das Platinblech, sowie etwa 1 Cm. von der Asbestschicht selbst enthält. Der

andere Theil des Rohres, in welchem die übrigen 14 Cm. der Asbestschicht und die Substanz sich befinden, ruht frei in dem Ofen. Vor einem zu starken Erhitztwerden durch die heissen benachbarten Theile desselben bleiben auf diese Weise die Asbestschicht und die Substanz sicher bewahrt. Ist die Substanz bereits in das Rohr eingeführt, hat man also mit grösseren Substanzmengen wie z. B. Pflanzentheilen zu arbeiten, für deren Aufnahme ein Schiffchen nicht geräumig genug, so erhitzt man nunmehr, nachdem mittelst eines durchbohrten gutschliessenden Kautschukstopfens, eines in demselben eingepassten Glasröhrchens und eines Kautschukschlauches die Verbindung mit dem Sauerstoffgasometer schon vorher hergestellt, auch der Sauerstoffstrom in der nachher zu erwähnenden Art schon regulirt worden, eine solche Strecke der Kalkschicht, also etwa 5 Cm. derselben zum Glühen, wie es zulässig ist, ohne dass die Substanz selbst zu früh zersetzt werde. Erst wenn dies erreicht, erhitzt man langsam auch den übrigen Theil der Kalkschicht, welcher der Substanz zunächst liegt und diese selbst wie nachher angegeben wird. Soll dagegen die Substanz in einem Schiffchen verbrannt werden, so erhitzt man erst die ganze Kalkschicht und die sie von der Substanz oder der etwa angewandten Asbestschicht trennenden Glasstückchen oder das Platinblech sowie 1 Cm. von der Asbestschicht selbst zum Glühen, setzt dann den Sauerstoffstrom in Bewegung, führt das die Substanz enthaltende Schiffchen entweder bis an die Asbestschicht oder, falls eine solche nicht vorhanden, bis auf etwa 5 Cm. vor die erhitzten Theile in das Rohr ein und verschliesst dasselbe hierauf sofort wieder mittelst des durchbohrten Kautschukstopfens. Das in diesen eingepasste Röhrchen habe, damit man vor einem Zurücktreten von Dämpfen gesichert ist, eine Ausströmungsöffnung von nur etwa 0,5 Mm. für den Sauerstoffstrom.

Nach diesen Vorbereitungen wird die Verbrennung selbst durch vorsichtiges Erhitzen der Substanz eingeleitet und in der Weise weiter und zu Ende geführt, dass die Sauerstoffzufuhr bei den an den betreffenden Elementen reicheren Substanzen, den organischen Verbindungen, stets, also während der ganzen Operation im Ueberschusse, bei den an den betreffenden Elementen ärmeren Substanzen, den organischen Gebilden, womöglich fortwährend ausreicht, die anfangs ausgeschiedene Kohle sogleich zu oxydiren. Was die Schnelligkeit betrifft, mit der man den Sauerstoffstrom zutreten lässt, so geht man für sämmtliche Fälle sicher, wenn sie eine derartige, dass in 1 Minute etwas über 100 CC. Gas in das Verbrennungsrohr gelangen. Bis die Verbrennung eingeleitet, dirigirt man,

insbesondere bei der Untersuchung organischer Gebilde, wie der Pflanzentheile, welche sich schon im Rohr befinden, während man den einen vorhin erwähnten Theil der Kalkschicht erst zum Glühen erhitzt, den Sauerstoffstrom in entsprechender Weise langsamer.

Beachtet man die eben gegebenen Regeln genau, so hat man einen sicheren Maassstab, nach welchem die Verbrennung sich leiten lässt; weshalb indessen entweder ein Sauerstoffüberschuss oder doch ein zur Verbrennung vollständig genügender Sauerstoffzutritt erforderlich oder vortheilhaft ist, werde ich, da dieser Umstand auch bei den «flüssigen flüchtigen Verbindungen» zu berücksichtigen, erst dort auseinandersetzen.

Substanzen, welche an den betreffenden Elementen arm sind, können schneller verbrannt werden, als solche, welche dieselben in grösserer Menge enthalten. Die Grenzen, innerhalb deren man sich in dieser Beziehung unter Beachtung der gegebenen Regeln bei der Ausführung der Operation zu bewegen hat, sind folgende: Bei Substanzen, welche die betreffenden Elemente nur in sehr kleinen Mengen enthalten, wie z. B. bei Pflanzentheilen und überhaupt organischen Gebilden aller Art, kann man so schnell arbeiten, also den Sauerstoff so schnell zutreten lassen, wie dies möglich, ohne dass die Substanz mit Flamme zu brennen beginnt; denn dann springt einerseits das Rohr leicht, andererseits lässt sich die Operation nicht gut mehr in der erforderlichen Weise reguliren. Dieser Schnelligkeit der Verbrennung ist die vorhin angegebene Sauerstoffzufuhr von etwas über 100 CC. in 1 Minute ungefähr entsprechend; 10 Grm. Substanz lassen sich in dieser Weise in etwa einer Stunde bewältigen. Man sorge fortwährend bei der Verbrennung dafür, dass die Kalkschicht womöglich ganz weiss, also ganz frei von ausgeschiedener Kohle erhalten wird. Um dies zu erreichen, hat man namentlich beim ersten Erhitzen der Substanz vorsichtig zu verfahren. Sobald ein Verglimmen derselben beginnt, führt man ihr von aussen keine Wärme mehr zu, bis dieses Verglimmen aufhört: fast immer verkohlt die ganze Masse der Substanz auf diese Weise von selbst — verbrennt auch wohl theilweise vollständig — und erst wenn dies erfolgt, schreitet man zur Oxydation der abgeschiedenen Kohle durch stärkeres Erhitzen der dieselbe enthaltenden Theile des Rohres. Etwaige Unregelmässigkeiten in der Verbrennung lassen sich durch zeitweise Verlangsamung des Sauerstoffstromes leicht wieder ausgleichen.

Bei Substanzen, welche die betreffenden Elemente in beträchtlicherer Quantität aufzuweisen haben, also den organischen Verbindungen, geht

man am sichersten, wenn man die Verbrennung so langsam leitet, wie dies bei Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen in organischen Körpern geschieht. In den hierher gehörigen Fällen kann man den Sauerstoff zweckmässig auch in geringerer Menge als oben angegeben zutreten lassen, wenn man nur darauf achtet, dass derselbe stets im Ueberschusse vorhanden. Man überzeugt sich davon hier wie überall sonst, dadurch, dass man in kurzen Zwischenräumen während des Verlaufes der Operation mit einem glimmenden Holzspane an dem offenen Theile des Rohres prüft, ob Sauerstoff entweicht.

Hält man sich bei der Verbrennung an das vorhin erwähnte Maximum in der Schnelligkeit, so kann man, wie oben schon bemerkt, in 1 Stunde etwa 10 Grm. einer an den betreffenden Elementen armen Substanz vollständig oxydiren; ist aber die Untersuchung noch beträchtlicherer Substanzmengen erwünscht, so muss man alsdann die Länge der Operation dementsprechend über eine Stunde ausdehnen, so dass sich also z. B. in 2 Stunden 20 Grm., in 3 Stunden 30 Grm. würden verbrennen lassen. Es ist indessen wohl kaum nöthig, auch bei den an den genannten Elementen ärmsten Substanzen, mehr als 20 Grm. zu verarbeiten. Obgleich dies immerhin ausführbar, fängt dann die Operation in Folge der sehr langen Zeitdauer und in vielen Fällen, nämlich bei leichten Körpern, auch wegen des sehr langen Verbrennungsrohres an unbequemer und unsicherer zu werden.

Nachdem in der vorhin beschriebenen Weise alles Brennbare anscheinend oxydirt und der Kalkschicht zugeführt worden, wird auch der Theil des Rohres, in welchem sich die Substanz befand, und der, welcher die etwa zur Anwendung gekommene Asbestschicht enthält, zum Glühen erhitzt. Sobald dies bewirkt, die Kohle vollständig verbrannt ist und der Sauerstoff sich am offenen Ende des Rohres deutlich nachweisen lässt, ist die Operation beendigt.

Ist nun die Substanz durch eine Asbestschicht und Glasstückchen, oder ein zusammengebogenes Platinblech von der Kalkschicht getrennt, so bringt man das noch heisse Rohr, da wo sich die Glasstückchen oder das Platinblech und die Asbestschicht berühren, mittelst einiger darauf gebrachter Tropfen Wasser behutsam zum Springen und entfernt nach dem Erkalten sorgfältig die Asbestfasern und Glassplitter, welche an dem die Kalkschicht enthaltanden Theile des Rohres noch zurückgeblieben sind. War aber die Substanz in directer Berührung mit der Kalkschicht oder befand sie sich in einem Schiffchen und war nur durch Glasstückchen

oder ein Platinblech von derselben getrennt, so wird das Rohr in seiner ganzen Länge in Untersuchung gezogen.

In beiden Fällen entleert man die letzten an dem Ende des Rohres, an welchem der Sauerstoff während der Operation austrat, befindlichen 2 Cm. der Kalkschicht in ein besonderes Becherglas, nachdem man das Rohr an seiner Aussenseite gründlich gereinigt und das den Verschluss bildende Platinblech mit einem starken hakenförmig umgebogenen Drahte vorsichtig entfernt hat. Man nimmt dies am besten über einem Bogen Glanzpapier vor, wobei man das Rohr stets horizontal hält oder es auch fest auf das Glanzpapier auflegt. Die erwähnten 2 Cm. der Kalkschicht, die man besonders hierauf prüft, dürfen keine Spur der betreffenden Elemente enthalten, wenn die Verbrennung gut verlaufen ist und die Kalkschicht die erforderliche Beschaffenheit gehabt hat. Finden sich in diesen letzten 2 Cm. der Kalkschicht Theile der absorbirten Elemente, so muss man auf Verluste gefasst sein, sofern man die Bestimmung durchführt. Es ist daher das Richtige alsdann die Operation ohne weiteres zu wiederholen.

Das noch im Rohr Befindliche wird nun bis auf das etwa angewandte Platinblech und auch das Schiffchen, welches man in der Regel im Rohr ausspülen kann, ebenfalls in ein Glas gebracht — was durch gelindes Klopfen an die Aussenwandung des Rohres oder mit Hülfe eines starken Platindrahtes leicht gelingt — und in Wasser und Säure gelöst, worauf die Elemente schliesslich, nachdem man nöthigenfalls filtrirt hat, nach den bekannten Methoden bestimmt werden. — Ich erinnere daran, dass auch bei der Anwendung dieser Methode der bei der Untersuchung Schwefel enthaltender Verbindungen erhaltene schwefelsaure Baryt, bevor man die Schwefelbestimmung als endgültig ansehen kann, nach dem von Fresenius*) empfohlenen Verfahren gereinigt werden muss. — Das Rohr selbst stellt man in das Becherglas und zwar mit dem Theil in die Flüssigkeit, welcher die Kalkschicht enthielt es kann zum Umrühren benutzt werden. Die ganze zur Auflösung erforderliche Menge von Wasser und Säure bringt man zweckmässig durch das Rohr in das Gefäss, damit jenes ordentlich ausgespült wird. Sind bei chlorhaltigen Verbindungen Theile des Rohres durch den Aetzkalk, welcher durch die Gegenwart des geschmolzenen Chlorcalciums eine aufschliessende Einwirkung auf das Glas erhält, stark angegriffen worden, so lässt man diese, ehe man zur Bestimmung selbst schreitet, mit der angesäuerten Lösung einige Zeit in Berührung.

*) Dessen Anl. z. quantit. chem. Anal. 5. Aufl. S. 324.

Verbrennt man Phosphor enthaltende Verbindungen und will die Bildung von Metaphosphorsäure verhindern, so mischt man die in einem Schiffchen befindliche Substanz mit überschüssigem feingepulvertem Aetzkalk, etwa dem 3fachen Vol., innig. Da in diesem Falle die gewöhnlich zur Anwendung kommenden Platinschiffchen zu klein sind, biegt man sich vortheilhaft ein passendes aus einem grossen Platinblech zurecht. Bei der Analyse dieser Verbindungen vermeide man unter recht vorsichtigem Operiren, die Anwendung einer Asbestschicht; denn in einer solchen würde sich, auch wenn die Substanz mit Kalk gemischt, leicht Phosphor bei etwaiger Verflüchtigung desselben nach dem Glühen als Metaphosphorsäure absetzen. Die höchst geringe Menge von Pyrophosphaten, welche sich beim Verbrennen von Pflanzentheilen bilden kann, ist ganz ohne Einfluss auf die Methode; selbst bei den an Phosphor reichsten Samenarten wie z. B. den Erbsen wird das Glas des Verbrennungsrohres nur höchst unbedeutend angegriffen, auch erhält man die ganze Menge des vorhandenen Phosphors bei der nachherigen Behandlung des Rohrinhaltes mit Wasser und Säure als dreibasische Phosphorsäure in Lösung.

Operirt man unter Anwendung einer Asbestschicht, so muss man dem Flüchtigkeitsgrade der Substanz entsprechend in etwas wechselnder Weise verfahren. Da die hierhergehörenden Verbindungen wohl sämmtlich zu den schwerflüchtigen gehören, würde man dieselben der Kalkschicht gar nicht zuführen können, wenn die Asbestschicht nicht in geeigneter Weise mit erhitzt würde, Man schreitet daher in diesen Fällen mit dem Erhitzen an dem dem eintretenden Sauerstoffstrom zugekehrten Theile der Substanz beginnend und dem Flüchtigkeitsgrade derselben Rechnung tragend, langsam nach der Kalkschicht hin vor, treibt also die ganze Menge der Substanz dem Kalke allmählich zu, so dass, wenn alles Brennbare dort angelangt, die Asbestschicht bereits in ihrer ganzen Länge den Flammen ausgesetzt ist. Man hat hierbei einige Vorsicht anzuwenden und andauernd, besonders aber wenn die Substanz dem glühenden Theile des Rohres sich nähert, das Erhitzen nur sehr behutsam fortzuführen und zu steigern, weil sonst leicht plötzlich die ganze Masse derselben in grosser Schnelligkeit durch die Kalkschicht getrieben wird und man alsdann Gefahr läuft, Verluste zu erleiden. Auch bei dem ersten Erhitzen der Substanz, ehe sie in die Asbestschicht sublimirt ist, hat man sich vor zu starker Wärmezufuhr in Acht zu nehmen, damit nicht in Folge derselben vor der Asbestschicht dennoch Explosionen ent-

stehen. Nur theilweise unzersetzbar flüchtige Verbindungen werden ebenso wie dies eben für die unzersetzbar flüchtigen angegeben, behandelt. Auch beim Erhitzen vollkommen zersetzbarer Verbindungen lassen sich diese unter Anwendung einer Asbestschicht mit Sauerstoffüberschuss verbrennen; man muss aber alsdann auf ein richtiges Miterwärmen der Asbestschicht sein besonderes Augenmerk richten, damit dieselbe durch die reichlich sich entwickelnden Produkte der trocknen Destillation in Gemeinschaft mit Wasser nicht verstopft wird. Bei der Verbrennung von organischen Gebilden, also Pflanzentheilen z. B. ist eine Asbestschicht niemals erforderlich.

Von den in den Pflanzentheilen und anderen organischen Gebilden enthaltenen Chlorkalien geht trotz der bei der Operation herrschenden hohen Temperatur Nichts durch Verflüchtigung verloren; wenigstens konnte ich bei meinen Verbrennungen durchaus keine Verluste an Chlor constatiren*).

Die letzten 2 Cm. der Kalkschicht bei den an Mineralstoffen so armen Körpern, wie z. B. Pflanzentheilen, in der vorhin angegebenen Art auf die betreffenden Elemente besonders zu prüfen, ist nicht nöthig, denn die kleinen Mengen derselben, welche beim Verbrennen entweichen, werden so gut wie sicher von der Kalkschicht vollständig zurückgehalten.

Hat man sich des durch die beschriebene Darstellungsweise gereinigten Aetzkalkes bedient, so wird man sich ein Filtriren nach dem Auflösen des Rohrinhaltes und zwar auch bei der Untersuchung der «flüssigen flüchtigen Verbindungen» in den meisten Fällen sparen können, nämlich dann, wenn die Substanz mit der Kalkschicht in directer Berührung oder nur durch ein zusammengebogenes Platinblech, nicht aber durch Glasstückchen von derselben getrennt war. Hierdurch aber sowohl wie da-

*) Um die etwa den glühenden Theilen des Verbrennungsrohres entführten Chloralkalien wieder aufzufangen, wurde dasselbe 20 Cm. länger als es sonst passend gewesen wäre, genommen; dementsprechend blieben 20 Cm. von der Substanz aus jenseits der Kalkschicht beim Füllen des Rohres leer, auch wurde dieser Theil desselben während der ganzen Operation nicht erhitzt. Wären nun durch das Glühen aus der Kalkschicht Chloralkalien entführt worden, so hätten sie sich in dem 20 Cm. langen, leeren, nicht erhitzten Theile des Rohres wieder absetzen müssen. Diese Strecke desselben wurde desshalb nach beendigter Verbrennung abgeschnitten, mit Wasser in ein kleines Becherglas ausgespült, und die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Da keine Reaction auf Chlor eintrat, konnten aus der Kalkschicht auch keine Chloralkalien entwichen sein. Ein etwaiger Verlust an denselben würde sich in der eben erwähnten Weise jedenfalls sicher vermeiden lassen.

durch, dass eine Abscheidung von Kieselsäure beim Gebrauche des gereinigten Aetzkalkes und auch bei dem des Marmorkalkes ebenfalls nicht erforderlich, werden die nach dieser Methode ausgeführten Analysen ungemein erleichtert und beschleunigt.

Der gereinigte Aetzkalk ist in Folge seines festeren Gefüges, etwas schwerer in verdünnten Säuren löslich als der Marmorkalk. Dies ist bei Schwefel- und Phosphor-Bestimmungen indessen weniger störend, da man alsdann die Einwirkung der Säure durch Erwärmen unterstützen darf, was bei Chlorbestimmungen nicht eher angeht, als bis das Chlor durch zugesetzte Silberlösung gebunden worden ist. Man kann daher, unter der Vorraussetzung, dass der zur Anwendung gekommene gereinigte Aetzkalk ganz klar in Säuren löslich, zuerst überschüssige Silberlösung — wie viel von derselben erforderlich, wird man bei einer Lösung von annähernd bekanntem Gehalt leicht im Voraus beurtheilen können — und dann erst die Säure zufügen; ein Erhitzen um deren Einwirken auf den Kalk zu befördern schadet nun nicht mehr. Trotz des so vor der Auflösung des Kalkes hervorgerufenen Chlorsilberniederschlages, wird man nach dem Aufrühren desselben deutlich zu erkennen vermögen, wann die vollständige Lösung des Kalkes eingetreten ist; denn die Kalktheilchen bleiben hierbei am Boden des Gefässes zurück, oder berühren denselben doch früher wieder, als der voluminösere und daher langsamer niederfallende Chlorsilberniederschlag.

2. Flüssige flüchtige Verbindungen.

Flüssige flüchtige Verbinduugen werden wie bei Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen in kleinen, dünnwandigen Glaskügelchen mit langem, feinem Halse abgewogen. Derselbe misst 8 Cm. und wird, nachdem man die Substanz hat eintreten lassen, an seiner Spitze vor der Lampe zugeschmolzen.

Die Länge des Verbrennungsrohres richtet sich auch hier zweckmäsig bis zu einem gewissen Grade nach der Natur der Substanz; doch ist ein solches von 48 Cm. für alle Fälle brauchbar. Der innere Durchmesser desselben betrage wieder etwa 12 mm. Da viele der hierhergehörenden Verbindungen auch schon bei ganz gelindem Erwärmen grössere Mengen leicht brennbarer Dämpfe entwickeln, so ist hier die Anwendung einer Asbestschicht in der Regel noch wichtiger als bei der Untersuchung mancher der in die vorige Abtheilung gezählten Körper.

Nachdem die scharfen Kanten des Verbrennungsrohres vor der Lampe rundgeschmolzen worden, füllt man zuerst wieder eine 10 Cm. lange Schicht gekörnten Aetzkalk ein, genau in derselben Weise, wie dies für die in die vorige Abtheilung gehörenden Substanzen angegeben worden, gibt der Kalkschicht auch wiederum den nöthigen Halt durch eine 5 Cm. lange Lage von Glasstückchen oder durch ein sie ganz oder auch theilweise ersetzendes Platinblech. Hat man mit Substanzen zu thun, welche zu Explosionen Veranlassung geben können, so schiebt man ausserdem noch eine 20 Cm. lange Asbestschicht ein. An dem dem nachher eintretenden Sauerstoffstrom zugekehrten Ende derselben wird das Rohr nach der Füllung vor der Lampe vorsichtig eng ausgezogen, wobei man es stets so hält, dass die Kalkschicht eine tiefere Lage als die Asbestschicht hat. Dieser verengte Theil des Rohres muss einen etwas kleineren Durchmesser als das zur Aufnahme der Substanz bestimmte Glaskügelchen haben, darf aber doch nicht zu schwach im Glase sein. Lässt sich die Substanz ohne Anwendung eine Asbestschicht untersuchen, so gibt man dem Rohre 20 Cm. — und diese leer lassend — von den der Kalkschicht benachbarten Glasstückchen oder dem Platinblech entfernt, ebenfalls in der schon erwähnten Weise eine Verengerung. Dieser Zwischenraum von 20 Cm., durch welchen auch die flüchtigsten Verbindungen weit genug von den glühenden Theilen des Rohres sich befinden, kann man bei weniger flüchtigen auch den Umständen nach verkleinern und dann dem entsprechend ein etwas kürzeres Verbrennungsrohr als eben angegeben wählen. Die Verengerung des Rohres sei aber stets etwa 10 Cm. von dem Ende desselben entfernt, durch welches der Sauerstoffstrom während der Operation eintritt; sie wird durch einen lockeren Asbestpfropfen geschlossen, wenn eine Asbestschicht nicht schon in dem Rohre vorhanden ist, wenn man also Verbindungen verbrennt, welche zu Explosionen keine Veranlassung geben. Nach dem Einfüllen der Kalkschicht, insbesondere bevor die Glasstückchen oder das Platinblech in das Rohr kommen, müssen alle die Theile desselben, welche von der Kalkschicht aus dem eintretenden Sauerstoffstrom zugewendet sind, sorgfältig von dem anhaftenden Kalkstaube befreit werden. Da dies wesentlich, so lässt sich die Verengerung des Rohres auch erst dann, wenn dasselbe bereits beschickt ist, anbringen; sollte dies vorher geschehen, so könnte der Kalk nur durch das dem eintretenden Sauerstoffstrom abgewendete Ende des Rohres, aber erst nach dem Einführen der etwa nöthigen Asbestschicht, der Glasstückchen oder des Platinbleches eingefüllt werden. Diese

würden aber alsdann leicht eine nun nicht mehr zu entfernende Verunreinigung durch Kalk erfahren.

Nachdem das Rohr in der beschriebenen Weise vorbereitet worden, legt man es in den Verbrennungsofen, so dass etwa 3 Cm. der Seite, welche nachher mit dem Sauerstoffgasometer in Verbindung gesetzt wird, hervorragen. Der Rinne, welche zur Aufnahme des Rohres bestimmt ist, gibt man eine solche Lage, und zwar hier in allen Fällen, dass sie nur den Theil desselben unterstützt, welcher die Kalkschicht und die 5 Cm. lange Lage von Glasstückchen oder das diese ersetzende Platinblech enthält. Der andere Theil des Rohres, in welchem die Asbestschicht oder der ihr entsprechende leer gelassene Raum, sowie die zur nachherigen Aufnahme des Kügelchens mit der Substanz bestimmte Partie sich befinden, ruht frei in dem Ofen. Man erhitzt nun die Kalkschicht sowohl wie die 5 Cm. lange Lage von Glasstückchen oder das Platinblech, auch 1 Cm. der Asbestschicht selbst zum Glühen und schiebt erst, wenn dies vollständig erreicht, das die Substanz enthaltende Kügelchen, so, dass es mit der zugeschmolzenen Spitze — also ohne diese vorher abzubrechen — bis an die Asbestschicht oder, falls eine solche nicht vorhanden, bis an den die Verengerung des Rohres schliessenden Asbestpfropfen reicht, in das Rohr ein. Dasselbe wird hierauf mittelst eines durchbohrten, weichen Kautschukstopfens, in welchen ein 20 Cm. langes, nicht zu schwaches und durch einen Kautschukschlauch mit dem Sauerstoffgasometer in Verbindung stehendes Glasröhrchen von etwa 6^{mm} Durchmesser eingepasst ist, geschlossen, nachdem man schon vorher den Sauerstoffstrom in geeigneter Weise in Bewegung gesetzt hat.

Dadurch, dass man die nöthige Menge Fett auf das den Sauerstoff zuführende Röhrchen gestrichen, lässt sich dasselbe, wovon man sich vorher überzeugt, auch bei vollkommen dichtem Verschluss des Verbrennungsrohres durch den Kautschukstopfen in diesem verschieben; man bewirkt daher das Abbrechen des Kugelhalses leicht durch ein Vorwärtsbewegen des Glaskügelchens nach der Asbestschicht oder dem Asbestpfropfen hin mittelst Einschiebens des erwähnten Röhrchens. Sobald der Kugelhals in Folge des Widerstandes, welchen er so an dem Asbest findet, genügend gekrümmt ist, zerspringt er an einer Stelle und von diesem Augenblicke an beginnt das Verdampfen der Flüssigkeit. Nachdem das Glaskügelchen noch bis auf etwa 4 Cm. nach der Verengerung des Rohres hin vorgeschoben worden, wird das in den Kautschukstopfen eingepasste Röhrchen vorsichtig wieder in seine anfängliche Lage gebracht,

in welcher es nur um einige Millimeter weiter in das Verbrennungsrohr hineinragt als der Kautschukstopfen. Während des Einschiebens und Zurückziehens des Sauerstoffzuleitungsrohres muss das Verbrennungsrohr in der Weise am Kautschukstopfen festgehalten werden, dass es sich womöglich gar nicht bewegen kann. Auch ist jenes an der Seite, durch welche der Sauerstoff in das Verbrennungsrohr gelangt, nicht etwa zu einer Spitze ausgezogen, sondern rund abgeschmolzen. Diese Oeffnung desselben habe, wie bei den in die vorige Abtheilung gehörenden Körpern, einen sehr kleinen Durchmesser, etwa einen solchen von 0,5^{mm}.

Die Verbrennung wird wiederum in der Weise geleitet, dass der zuströmende Sauerstoff während der ganzen Operation im Ueberschusse vorhanden ist. Im Einzelnen geschieht dies genau nach denselben Regeln welche für die Untersuchung «der festen Substanzen aller Art, sowie der flüssigen nicht flüchtigen Verbindungen» vorhin aufgestellt worden sind; auch ist die Zeit, welche man am besten auf den Versuch verwendet, wieder annähernd dieselbe wie diejenige, welche man bei Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen einhält.

Das Verdampfen der Flüssigkeit lässt sich leicht in der Weise reguliren, dass man ihrem Flüchtigkeitsgrade entsprechend entweder zwischen dem Kautschukstopfen, der das Rohr verschliest und dem die Substanz enthaltenden Kügelchen, oder auch direct unter diesem eine Gasflamme anzündet, und dieselbe je nach Erforderniss längere oder kürzere Zeit, grösser oder kleiner brennen lässt. Bei sehr flüchtigen Verbindungen, wie z. B. dem Schwefelkohlenstoff, verfährt man am Besten zuerst so, dass man in der Nähe des Substanzkügelchens eine Flamme nur einen Moment ganz klein brennen lässt; erst wenn nach einiger Zeit hierdurch die gewünschte Einwirkung nicht erreicht wird, wiederholt man das Erwärmen in derselben Weise, oder auch, aber nur ganz allmählich und mit der grössten Vorsicht, etwas stärker. In der Regel kann man sehen, wie durch die Zuleitung der Wärme selbst eine sehr kleine Flüssigkeitsmenge aus der Kugel austritt. Sobald die Flüssigkeit das Kügelchen verlassen hat, zerbricht man dasselbe durch das den Sauerstoff zuleitende Rohr, indem man mit demselben die Kugel bis an die Verengerung des Verbrennungsrohres schiebt und dort zerdrückt. Hierdurch wird auch der kleine noch gasförmig in der Kugel zurückgebliebene Ueberrest der Substanz der Kalkschicht zugeführt. Das Sauerstoffzuleitungsrohr wird alsdann wieder zurückgezogen und schliesslich, nachdem man den Sauerstoff am offenen Ende des Rohres bereits hat nachweisen können und

die Substanz der Kalkschicht anscheinend zugetrieben worden, der Sicherheit wegen auch der Theil des Rohres, welcher bisher noch nicht erhitzt war, also die Asbestschicht oder der ihr entsprechende leere Zwischenraum und die die Kugelüberreste enthaltende Stelle bis zum Glühen erhitzt. Sobald hierauf am offenen Ende des Rohres ein Entweichen des Sauerstoffs wiederum deutlich zu erkennen, ist die Verbrennung beendigt.

Das noch heisse Rohr wird hierauf, da wo sich die Glasstückchen oder das Platinblech und die Asbestschicht berühren, oder wenn eine solche nicht vorhanden, da wo der leere Theil des Rohres beginnt, wie bei den in die vorige Abtheilung gezählten Körpern durch einige darauf gebrachte Tropfen Wasser zum Springen veranlasst. Auch verfährt man mit dem die Kalkschicht enthaltenden Theile des Rohres in allen übrigen Stücken genau so, wie dies dort auseinandergesetzt worden.

Schwerer flüchtige Verbindungen führt man der Kalkschicht in der Weise zu, dass man dieselben, nachdem sie aus dem Kügelchen ausgetrieben und dieses zerdrückt worden, ganz wie dies bei den festen, unzersetzbar oder theilweise unzersetzbar flüchtigen Körpern angegeben, also auch unter Beachtung derselben Vorsichtsmaassregeln, nach und nach durch geeignetes Erwärmen in ihrer ganzen Menge der Kalkschicht durch die Asbestschicht hindurch zutreibt.

Eine Asbestschicht ist bei den »flüssigen flüchtigen Verbindungen« in fast allen Fällen unentbehrlich; denn Körper dieser Art, welche wie das Chloroform beim Erhitztwerden im Sauerstoffstrom keine Veranlassung zu Explosionen geben, gehören zu den Ausnahmen.

Bei dem in feuchter Atmosphäre schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzbaren Dreifach-Chlorphosphor*) wurde ein vollkommen trockner

*) Da mir keine flüssige flüchtige Phosphor enthaltende, organische Verbindung zu Gebote stand, wählte ich statt einer solchen den Dreifach-Chlorphosphor. Die Analyse desselben gab aber in der erwähnten Weise, also in einem trocknen Sauerstoffstrome, auch unter Anwendung einer Asbestschicht ausgeführt, wenigstens was die Phosphorbestimmung betrifft, schon etwas zu niedrige Resultate, obgleich der Dreifach-Chlorphosphor in trockner Atmosphäre unzersetzbar ist. Ob daher phosphorhaltige, flüssige und flüchtige organische Verbindungen in Anbetracht dessen, dass die bis jetzt bekannten, die Phosphorbasen, schon an der Luft sehr leicht oxydirbar, nach dieser Methode überhaupt vortheilhaft zu untersuchen sind, muss ich unentschieden lassen, da es mir eben an Material fehlte. Im Uebrigen werden solche Verbindungen wohl nur höchst selten Gegenstand einer Analyse bilden und habe ich sie hier auch blos der Vollständigkeit wegen erwähnt. Sie gehören wie andere höchst flüchtige Ver-

Gasstrom in das ebenfalls vorher getrocknete Rohr geleitet, um die Zersetzung der Verbindung, bevor sie die erhitzten Theile desselben erreichte, zu verhindern. Es würde sonst durch die Bildung von phosphoriger Säure in der zur Anwendung gekommenen Asbestschicht, beim nachherigen Glühen derselben Methaphosphorsäure entstanden sein. Unter Anwendung eines trocknen Gasstromes operirte ich übrigens bei sämmtlichen Versuchen. Zum Trocknen des Sauerstoffs diente derselbe Apparat, welcher bei Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen benutzt wird. Eine zwischen den Sauerstoffgasometer und das Verbrennungsrohr eingeschaltete Waschflasche, um den Sauerstoffstrom beobachten und reguliren zu können, würde doch ohnehin immer erforderlich sein.

Was nun schliesslich den Sauerstoffüberschuss betrifft, dessen man sich bei der Ausführung der Methode in vielen Fällen bedienen muss, in anderen vortheilhaft bedient, so ist zuerst bei schwefelhaltigen, insbesondere schwefelreichen Verbindungen eine vollständige Ueberführung des Schwefels in Schwefelsäure nur dann erreichbar, wenn dieser Sauerstoffüberschuss während der ganzen Verbrennung ununterbrochen vorhanden ist.*) Sobald

---

bindungen von z. B. bei etwa 10° C. liegendem Siedepunkte, zu den seltensten Ausnahmen, für deren Untersuchung sich wohl nie ein allgemein brauchbares Verfahren im Voraus angeben lässt.

*) Bei mangelndem Sauerstoffzutritt entsteht durch die hierdurch hervorgerufene Kohleabscheidung und deren reducirende Einwirkung auf den schwefelsauren Kalk Schwefelcalcium; dieses wird aber durch Kohlensäure und Wasserdampf, welche gleichzeitig sich bilden, wenn auch nur zu einem sehr kleinen Theile, unter Entweichen von etwas Schwefelwasserstoff zersetzt. Für die schwefelhaltigen Verbindungen kommt, ihres relativ hohen Schwefelgehaltes wegen, diese geringe Zersetzbarkeit des Schwefelcalciums schon in Betracht; auf die Untersuchung der organischen Gebilde dagegen ist sie ohne Einfluss. Ich überzeugte mich hiervon in der Weise, dass ich 2mal je 5 Grm. Erbsen mit zeitweise unzureichendem Sauerstoffzutritt verbrannte und die entweichenden Gase durch eine mit Salpetersäure angesäuerte Bleizuckerlösung in 2 Woulff'schen Flaschen leitete. Bei beiden Versuchen blieb die Lösung in der zweiten Flasche ganz klar, diejenige in der ersten dagegen enthielt einen schwarzen Niederschlag, welcher indessen zum grösseren Theile aus nicht verbrannter organischer Substanz bestanden haben muss; denn die nachfolgende Prüfung des Niederschlages ergab, dass die in demselben enthaltene Schwefelmenge so überaus gering war, wie sie auf die Ausführung einer Schwefelbestimmung in den Erbsen von gar keiner oder höchstens nicht zu beachtender Einwirkung hätte sein können. In dem grossen Ueberschusse des Kalkes und darin, dass ein Theil desselben immer als Aetzkalk vorhanden bleibt, liegt vielleicht der Grund, warum eine nur so geringe Menge des Schwefelcalciums unter den erwähnten Verhältnissen zersetzt wird.

dies nicht stattgefunden, kann man durch ein selbst lange andauerndes Ueberleiten von Sauerstoff nach Beendigung der Operation eine völlige Oxydation des Schwefels nicht mehr erreichen. Bei den vielen Verbrennungen des Schwefelkohlenstoffs, welche ich ausgeführt, erhielt ich stets bei der nachherigen Auflösung des Rohrinhaltes in Säure eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff*), oft in beträchtlicher Menge, sobald der Sauerstoff nicht vom Anfang bis zum Ende des Versuches vorgewaltet hatte. Bei der Analyse von Phosphor und Chlor enthaltenden Verbindungen ist das fortwährende Vorhandensein von überschüssigem Sauerstoff für die Bestimmung der Elemente selbst nicht wesentlich; bei chlorhaltigen Verbindungen wird indessen durch denselben noch vermieden, dass das in dem ersten Theile der Kalkschicht sich oft reichlich bildende

*) Da von den niederen Oxydationsstufen der Verbindungen des Schwefels mit dem Kalke keine bei der Behandlung mit Säure Schwefelwasserstoff entwickelt, namentlich aber auch keine in höherer Temperatur unzersetzbar ist, lässt sich, glaube ich, das Auftreten desselben bei der Auflösung des Rohrinhaltes mit Wasser und Säure, wenn nicht audauernd mit Sauerstoffüberschuss verbrannt wurde, nur durch das Vorhandensein von Schwefelcalium erklären. Dieses aber vermag an und für sich in der Sauerstoffatmosphäre gar nicht zu existiren, und es bleibt daher nur die Annahme, dass dasselbe in irgend welcher Weise mechanisch vor der Einwirkung des Sauerstoffs geschützt wird. Es könnte dies durch den schwefelsauren Kalk geschehen, der entweder schon in Folge der hohen Temperatur des Verbrennungsofens oder, was wohl wahrscheinlicher in Folge der bei seiner Entstehung durch die Vereinigung von Kalk, Schwefel und Sauerstoff erzeugten starken Hitze, möglicherweise eine je nach den betreffenden Umständen mehr oder weniger eingreifende Schmelzung erleidet. In dieser Beziehung bemerke ich, dass bei den angeführten Verbrennungen des Schwefelkohlenstoffs stets, wenn derselbe so schnell dem Kalke zugeführt wurde, dass der Sauerstoff zur Oxydation nicht mehr ausreichte, und dieser alsdann ebenfalls schnell zu dem Schwefelcalcium und zu den in grosser Menge gebildeten niederen Oxydationsstufen des Schwefels mit dem Kalke trat, durch die nunmehr energisch erfolgende Sauerstoffabsorption eine so hohe Temperatur entstand, dass die Masse lebhaft erglühte. Wird nun der schwefelsaure Kalk blos durch die bei der Vereinigung von Kalk, Schwefel und Sauerstoff erzeugte bedeutende Temperaturerhöhung zum Schmelzen veranlasst und wieder fest, sobald die Vereinigung erfolgt, so müssen während des Schmelzens eingeschlossene Theilchen von Schwefelcalcium von nun an vor einer Einwirkung des Sauerstoffs vollkommen geschützt bleiben. — Sowohl die in Vorstehendem wie die in der vorigen Anmerkung erwähnten Fehlerquellen werden durch den fortwährend überschüssig zugeleiteten oder zur Verbrennung ausreichenden Sauerstoff einfach in der Weise sicher vermieden, dass der Schwefel in diesem Falle erst als schweflige Säure und Sauerstoff mit dem Kalke in Berührung tritt.

Chlorcalcium, welches während des Erhitzens schmilzt, etwa zu oxydirende Theile, namentlich Kohle einschliesst. Bliebe Kohle unverbrannt, so wäre bei zugleich stickstoffhaltigen Verbindungen die Möglichkeit einer Bildung von Cyan, wenn auch nur in kleinen Mengen, nicht ausgeschlossen, auch könnten bei Gegenwart von Phosphor und Schwefel Verbindungen der niederen Oxydationsstufen dieser Elemente mit dem Kalke durch das geschmolzene Chlorcalcium umhüllt und dadurch vor der vollständigen Oxydation bewahrt bleiben.

Eine für die Verbrennung genau ausreichende Sauerstoffzufuhr würde in den besprochenen Fällen ohne Zweifel ebenfalls genügen; da sich eine solche jedoch wohl kaum einhalten lässt, so ist die Anwendung von überschüssigem Sauerstoff nicht zu umgehen.

An den betreffenden Elementen ganz arme Substanzen wie die Pflanzentheile und überhaupt die organishsen Gebilde geben in der eben erwähnten Weise, also in Folge von zeitweise mangelndem Sauerstoffzutritt während der Verbrennung, keine Veranlassuug zu Fehlern. Ausserdem lässt sich bei ihnen, sobald die Verbrennung eingeleitet und so regulirt ist, dass bei möglichst schnellem Sauerstoffzutritte, also bei der Zufuhr von etwas über 100 CC. in einer Minute, nur ein lebhaftes Verglimmen der Masse — nicht aber ein Verbrennen mit Flamme, worauf bereits hingewiesen wurde — stattfindet, weniger leicht eine zeitweise geringe Kohleabscheidung vermeiden. Sie schadet hier aber bei dem überaus spärlichen Vorhandensein der betreffenden Elemente in keiner Weise und beeinträchtigt namentlich die vollständige Oxydation des Schwefels nicht, sofern nur zum Schlusse der Operation die Verbrennung der Kohle eintritt. Spuren derselben wie sie wohl bei organischen Gebilden zurückbleiben, welche Aschen mit viel schmelzbaren Salzen hinterlassen, kommen hier nicht in Betracht. Immerhin suche man aber auch in den hierhergehörigen Fällen, die Abscheidung von Kohle auf der Kalkschicht, wo, möglich ganz zu umgehen, und zwar schon deshalb, weil die Operation alsdann regelmässiger und sauberer verläuft.

Bei der Beschreibung der Methode ist darauf Bedacht genommen worden, derselben eine solche Form zu geben, dass sie womöglich für die Untersuchung der verschiedenartigsten Substanzen die nöthigen Anhaltspunkte biete. Indessen mag es bei der grossen Mannigfaltigkeit der hierhergehörigen Fälle, in einzelnen derselben immerhin vortheilhaft sein, von einigen der in der Abhandlung gezogenen Grenzen bis zu einem ge-

wissen Grade abzuweichen. Es ist z. B. nicht immer nöthig, die Asbestschicht von derselben Länge anzuwenden, wie dort angegeben, also bei den in die erste Abtheilung gezählten Verbindungen mit 15 Cm., bei «flüssigen flüchtigen Verbindungen» mit 20 Cm. Diese Länge der Asbestschicht ist eine solche, dass sie auch für die Verbrennung der am leichtesten flüchtigen Verbindungen die erforderliche Sicherheit bietet, bei weniger flüchtigen kann man dieselbe, ohne ihre Wirksamkeit zu beeinträchtigen, mehr oder weniger verkürzen. Wie sich ferner die Länge des Verbrennungsröhres ebenfalls nach der Natur, ausserdem aber nach der Menge der zu untersuchenden Substanz zu richten hat, so mag endlich ab und zu auch eine Abänderung mancher anderen der gegebenen Maasse und Angaben angebracht sein. Derartige kleinere Modificationen werden sich, da die Grundbedingungen in der Ausführung der Methode stets dieselben bleiben, leicht in geeigneter Weise anbringen lassen.

Die angegebene Schnelligkeit des Sauerstoffstromes, sein fortwährendes Vorhandensein im Ueberschusse bei der Untersuchung der die betreffenden Elemente enthaltenden Verbindungen, oder womöglich in einer zur Verbrennung stets ausreichenden Menge bei der Untersuchung der an jenen Elementen sehr armen organischen Gebilde und ausserdem die erwähnte Länge und Beschaffenheit der Kalkschicht, werden dagegen unter allen Umständen zweckmässig eingehalten.

Bei der Angabe der in der nachfolgenden Tabelle enthaltenen Beleganalysen habe ich, um einen gewissen Einblick in die Ausführung jedes einzelnen Versuches zu ermöglichen, nicht nur die zur Anwendung gekommenen Substanzmengen, die Belegzahlen und die absoluten Bestimmungsfehler, sondern auch die Länge des Rohres, die Art der Beschickung desselben und die ungefähre Dauer der Verbrennung mit angegeben.

Die Analyse des rothen Phosphors wurde ausgeführt, nachdem derselbe mit etwa dem 3fachen Vol. von feingepulvertem Aetzkalk innig gemischt worden war. Nach der Verbrennung wurde der Rohrinhalt zu 1 Liter gelöst und hierauf die Phosphorbestimmung 3mal in je 250 CC. der Flüssigkeit vorgenommen. Die als Beleg angeführte Zahl ist das Mittel aus diesen 3 gut übereinstimmenden Versuchen.

Das zu hohe minus an Phosphor, welches beide Analysen des Chlorphosphors ergaben, hat darin jedenfalls seinen Hauptgrund, dass die Substanz in Folge ihrer leichten Zersetzbarkeit, und obgleich sie vorher rectificirt worden, nicht vollkommen frei von phosphoriger Säure war;

in den Trümmern des Substanzkügelchens blieb wenigstens, nachdem das Rohr zum Glühen erhitzt worden, eine wenn auch nur höchst geringe aber doch deutlich erkennbare Menge von Metaphosphorsäure zurück. Nach der Auflösung des Rohrinhaltes wurde die Lösung in dem einen Falle längere Zeit mit einem Ueberschusse von Salpetersäure erhitzt, um den Phosphor womöglich vollständig als dreibasische Phosphorsäure in Lösung zu erhalten. Auch blieben während dieser Zeit die durch die Gegenwart des Chlorcalciums angegriffenen Theile des Rohres mit der sauren Lösung in Berührung. Das Chlor wurde in diesem Falle in einer besonderen Portion bestimmt. Bei der zweiten Analyse dagegen wurde der Rohrinhalt nach der Auflösung in Wasser und Salpetersäure und nachdem er mit der nunmehr aber nur schwachsauren Flüssigkeit ebenfalls längere Zeit, jedoch in der Kälte in Berührung war, zu 0,5 Liter verdünnt und in zwei gleiche Theile getheilt, worauf in dem einen die Bestimmung des Chlors in dem anderen, nach Zusatz einer weiteren Menge von Säure und wiederum längerem Erhitzen, diejenige der Phosphorsäure erfolgte. Ein weiterer Verlust an Phosphorsäure bei beiden Versuchen ist dennoch vielleicht dadurch veranlasst worden, dass eine geringe Menge des Phosphors nicht als dreibasische Phosphorsäure in Lösung ging. Wegen der erwähnten beiden Fehlerquellen zog ich es vor, als Maassstab für die Genauigkeit der betreffenden Bestimmungen, nicht die theoretische Zusammensetzung der Verbindungen, sondern wie bei der Analyse der Erbsen, Haselnusskerne, und Haselnussschalen die Uebereinstimmung von zwei Versuchen gelten zu lassen.

Die Bestimmung der 3 Elemente Chlor, Schwefel und Phosphor erfolgte bei der Analyse der Erbsen in der durch Wasser und Salpetersäure bewirkten Auflösung des Rohrinhaltes ohne weiteres in der angegebenen Reihenfolge nacheinander; nur wurde vor der Ausfällung der Phosphorsäure mit essigsaurem Uranoxyd, da dieses etwas chlorhaltig, das in der Flüssigkeit von der Chlorbestimmung her vorhandene überschüssige Silber durch Salzsäure entfernt.

Bei der Analyse der Haselnusskerne und Haselnussschalen endlich wurde der Rohrinhalt ebenfalls in Salpetersäure gelöst, alsdann zu 0,5 Liter verdünnt und das Chlor hierauf in je 200 CC. dieser Lösung, die Schwefelsäure ebenfalls in je 200 CC. und die Phosphorsäure in je 100 CC. derselben bestimmt.

Unter Anwendung von in der beschriebenen Weise gereinigtem Aetzkalke operirt wurde bei den Analysen 1. 2. 3. 5. 6. 8. 12. 13. 14 und 15; unter Anwendung von Marmorkalk bei den Analysen 4. 7. 9. 10 und 11.

III. Beleganalysen.

Substanz	Angew. Menge in Grm.	Gefunden in 100 G.-Thln.	Absoluter Bestimmungsfehler in Grammen	Länge des Rohres	Beschickung des Rohres	Ungefähre Dauer der Verbrennung.
1. Phosphor (rother)	0,3130	99,872 P statt 100,000	−0,00035 P	45 Cm.	10 Cm. Kalk 5 „ Glas	
2. Dreifach-Chlorphosphor	0,3375	77,108 Cl statt 77,445				
	0,5020	22,087 P statt 22,545			10 Cm. Kalk 5 „ Glas 20 „ Asbest	1 Stunde
3. Dreifach-Chlorphosphor	0,5125	76,991 Cl statt 77,455		48 Cm.		
		21,926 P statt 22,545				
4. Schwefelkohlenstoff	0,3155	83,930 S statt 84,210	−0,00091 S		10 Cm. Kalk 5 „ Platin 20 „ Asbest	
5. Phenylsenföl	0,4250	23,709 S statt 23,704	+0,00002 S		10 Cm. Kalk 5 „ Platin 15 „ Asbest	
6. Sulfocarbanilid	0,5650	13,917 S statt 14,035	−0,00067 S	43 Cm.		
7. Chloroform	0,4090	88,728 Cl statt 89,121	−0,00158 Cl	48 Cm.	10 Cm. Kalk 5 „ Platin 20 „ leer	
8. Benzoylchlorid	0,4730	25,074 Cl statt 25,267	−0,00087 Cl		10 Cm. Kalk 5 „ Platin 10 „ Asbest	
9. Naphtalintetrachlorid	0,5510	52,270 Cl statt 52,593	−0,00183 Cl	38 Cm.		
10. Erbsen (lufttrocken)	5,5035	0,431 P 0,106 S 0,058 Cl		40 Cm.		½ Stunde
11. Erbsen (lufttrocken)	10,4010	0,439 P 0,117 S 0,071 Cl		45 Cm.	10 Cm. Kalk	1 Stunde
12. Haselnusskerne (lufttrocken)	5,4120	0,373 P 0,044 S 0,055 Cl				
13. Haselnusskerne (lufttrocken)	5,7730	0,365 P 0,067 S 0,044 Cl		45 Cm.	10 Cm Kalk	½ Stunde
14. Haselnussschalen (lufttrocken)	20,6230	0,033 P 0,012 S 0,022 Cl				
15. Haselnussschalen (lufttrocken)	20,5470	0,028 P 0,007 S 0,031 Cl		80 Cm.	10 Cm. Kalk	2 Stunden

Leipzig, den 17. Sept. 1875, Laboratorium von Prof. Dr. W. Knop.

II.

Nachträge.

I. Methode zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase.

Die unter obigem Titel in Fresenius' Zeitschrift 15, 1—27 von mir mitgetheilte Methode zur Bestimmung von Phosphor, Schwefel und Chlor in organischen Substanzen (Verbrennung der Substanz durch Sauerstoff in einem an beiden Seiten offenen Verbrennungsrohre und Auffangen der gebildeten Phosphorsäure, Schwefelsäure und des Chlors in einer vorgelegten kurzen Schicht von gekörntem Aetzkalk) gibt, wie mir weitere Versuche gezeigt haben, auch ein einfaches Mittel ab, um den Gesammtgehalt des Schwefels im Leuchtgase zu bestimmen. Die Methode ist zwar in der oben erwähnten Abhandlung eingehend beschrieben und begründet worden und darf namentlich in letzterer Beziehung hiermit auf dieselbe verwiesen werden; gleichwohl soll an dieser Stelle nicht nur das specieller erörtert werden, wodurch der vorliegende Fall charakterisirt wird, also das Messen und Zuleiten des Gases zum Verbrennungsrohre, sondern auch das, was ausserdem zur Ausführung des Versuches gehört, damit nach den betreffenden Angaben, auch ohne auf die frühere Abhandlung zurückzugreifen, mit Sicherheit experimentirt werden kann.

Was die bisher über den vorliegenden Gegenstand gemachten Angaben betrifft, so geht aus denselben hervor, dass von den bekannten Methoden zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase keine zu allgemeinerer Anerkennung hat gelangen können *)

Aus diesem Grunde und in der Absicht, für die Zwecke der chemischen Analyse ein zuverlässiges Verfahren für die in Rede stehenden Schwefel-

---

*) Nachstehend mache ich auf einige kleinere und grössere Mittheilungen in Fresenius' Zeitschrift und in dem Journal für Gasbeleuchtung aufmerksam, welche theils die Beschreibung der bisher angewandten Bestimmungsmethoden, theils auch eine Kritik dieser Methoden enthalten:

In Fresenius' Zeitschrift 2, 441 findet sich eine kurze Beschreibung des Verfahrens von Letheby (Chem. News 1863, Nr. 167 p. 73) und 7, 371 eine eben

bestimmungen anzugeben, theile ich meine nachstehend beschriebene Methode mit; denn dieselbe ist sämmtlichen übrigen Methoden entgegen nicht wie diese nur für die Untersuchung des Leuchtgases ausgearbeitet und benutzt worden, sondern hat zuvor ihre Brauchbarkeit auch bei Schwefelbestimmungen schwefelhaltiger organischer Substanzen der verschiedensten Art, insbesondere schwefelreicher Verbindungen von bekanntem Schwefelgehalte, erwiesen.

1. Aufsammmeln und Messen des Gases.

Ungefähr 10 Ltr. Gas werden wohl immer genügen, um eine zur Schwefelbestimmung ausreichende Menge von Schwefelsäure zu erhalten.

---

solche der von W. Valentin angegebenen Methode (Chem. News 1868 Nr. 429, p. 89).

Die folgenden Angaben beziehen sich sämmtlich auf das Journal für Gasbeleuchtung:

1863, 353—355 sind enthalten Beschreibungen und Abbildungen der Apparate von F. J. Evans und Letheby zur Bestimmung des „Doppeltschwefelkohlenstoffs“ im Leuchtgase.

1866, 470—477 findet sich eine Abhandlung: „Ueber die Mängel der gegenwärtig zur Bestimmung des Doppeltschwefelkohlenstoffs im Gase üblichen Apparate und Beschreibung eines neuen derartigen Apparates“ von Alfred G. Anderson. In der Abhandlung werden u. A. die Fehlerquellen des Letheby'schen Verfahrens eingehend betrachtet, welches nach Anderson zu niedrige Resultate gibt.

1868, 347—352 findet sich die Beschreibung der Methode von Letheby und diejenige des Verfahrens von W. Valentin mit Abbildung. Die Valentin'sche Methode hat wie die von Anderson angegebene zum Zwecke, die Mängel des Letheby'schen Verfahrens zu beseitigen.

1868, 387 heisst es: „Ein neues Verfahren, den Schwefel im Gase zu bestimmen, ist von Herrn Valentin angegeben. Valentin wirft dem bekannten Verfahren von Dr. Letheby vor, dass es nicht den gesammten Schwefelgehalt im Gase angibt; es wird seiner Ansicht jedoch von Herrn Ellisen, dem Chemiker der Pariser Gasgesellschaft, widersprochen, der die Methode von Dr. Letheby für vollständig genau hält.“

1869, 485 heisst es: „Die Controverse über die exacte Bestimmung des Schwefels im Gase ist heute noch nicht erledigt. —“

1871, 23 endlich wird in: „Erster Bericht der Londoner Gasprüfungs-Commission über die Schwefelfrage“ gesagt: „Auch ist noch zu erwähnen, dass im Jahre 1867 eine Verbesserung an dem Letheby'schen Prüfungsapparat angebracht worden ist, durch welche der Schwefelgehalt vollständiger nachgewiesen wird, als es vorher der Fall war.“ Folgt Abbildung und Beschreibung des Apparates.

Man fängt das Gas über Wasser in einem grossen Glasballon auf, dessen Capacität bis zu der Stelle, an welcher der Hals beginnt, man vorher durch Einfüllen von Wasser mittelst Messgefässen festgestellt hat und der also das angegebene Gasquantum ungefähr zu fassen vermag. — Dass das Wasser als Sperrflüssigkeit benutzt wird, ist auf die Genauigkeit der Schwefelbestimmungen jedenfalls von keinem Einfluss, da das Gas in der Gasanstalt mit Wasser gewaschen und im Gasbehälter über Wasser aufbewahrt wird, ausserdem auch auf seinem Wege zu den Ausströmungsöffnungen noch weiterhin mit Wasser in Berührung kommt, der Einfluss desselben auf das Gas hierdurch also ohne Zweifel erschöpft worden ist. — Die betreffende Stelle, an welcher der Hals des Ballons beginnt, der beiläufig etwa 20 Cm. lang ist und einen inneren Durchmesser von annähernd 5 Cm. hat, versieht man mit einem Feilstrich. Der Hals wird ausserdem bis zu seiner Mündung in der Weise getheilt, dass man aus einer Bürette je 10 CC. Wasser zufliessen lässt und hieranf jedesmal in der Höhe der Wassersäule ebenfalls einen Feilstrich anbringt. Das Gas kann so bis auf 10 CC. und nach Augenmass noch etwas darunter abgemessen werden, eine Genauigkeit, die in Anbetracht des grossen zur Untersuchung kommenden Volumens wohl mehr als genügend ist, denn bei dem Verbrauch von 10000 CC. Gas würde ein Zuviel oder Zuwenig von 10 CC. die Schwefelbestimmung nur um $^1/_{1000}$ beeinflussen.

Um das Gas in den Glasballon eintreten zu lassen, füllt man denselben zuerst mit Wasser fast vollständig und verschliesst ihn hierauf fest mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen in den zwei gewöhnliche nicht zu enge Glasröhrchen eingepasst sind. Das eine derselben, etwa 15 Cm. lang, ragt nicht weiter in den Ballon als der Kautschukstopfen und ist oberhalb desselben spitzwinklig umgebogen, das andere ist etwa 10. Cm. lang und reicht 1—2 Cm. über den Kautschukstopfen hinaus in den Ballon. Mit diesem Röhrchen steht ein Kautschukschlauch, mit dem zweiten durch Kautschukverschluss ein etwa 50—60 Cm. langes Glasrohr, an dessen anderem Ende ein kurzer Kautschukschlauch sich befindet, in Verbindung. Den am Ballon angebrachten Kautschukschlauch befestigt man an einem Wasserbehälter mit passender Ausflussöffnung oder der Wasserleitung und lässt Wasser so lange durchfliessen, bis die Luft aus dem ganzen Apparate verdrängt ist. Die Mündung des mit dem Glasrohre verbundenen kurzen Schlauchstückes, aus welcher das Wasser austritt, hält man nun etwas höher als das Ende des Schlauches, durch welches das Wasser eintritt, stellt dann den Wasserzufluss ab und ver-

schliesst erst jetzt zuerst das am Glasrohr befindliche Schlauchstück, durch welches das Wasser austritt, alsdann auch den an der Leitung befindlichen Schlauch nahe dem dem Kautschukstopfen abgekehrten Ende durch zwei Mohr'sche Quetschhähne. Derjenige derselben, welcher den Kautschukschlauch verschliesst, muss für später zu erfüllende Zwecke auch als Schraubenquetschhahn brauchbar, also mit einer Stellschraube versehen sein.

Der Ballon wird jetzt in einem passenden Gestell, mit dem Halse nach unten, aufgehängt oder auch, da er in Folge der bedeutenden in ihm enthaltenen Wassermenge sehr schwer ist, in der Nähe der Gasleitung vorläufig niedergelegt. Das an demselben angebrachte Glasrohr setzt man, nachdem, um die Luft zu verdrängen, die Gasleitung schon vorher geöffnet worden, mit dieser in Verbindung, schiebt den Quetschhahn auf das Rohr um es zu öffnen, und entfernt alsdann zu gleichem Zweck auch den andern Quetschhahn. Alsbald beginnt das Ausfliessen des Wassers auf dieser Seite und das Eintreten des Leuchtgases auf der andern. Sobald der Ballon bis etwa zur Mitte des Halses mit Gas gefüllt ist, stellt man zuerst den Wasserabfluss, alsdann auch den Gaszutritt mittelst der beiden Quetschhähne, an derselben Stelle, welche sie vor der Füllung inne hatten, ein. — Es sei daran erinnert, dass man, damit kein Wasser in die Gasrohrleitung gelangen kann und ausserdem der Zutritt des Gases hierdurch erschwert oder selbst verhindert wird, dem Ballon während der Füllung eine etwas tiefere Lage gibt, als der Ausströmungsöffnung der Gasleitung. —

Zum Messen des Gasvolumens wird der Ballon in geeigneter Weise, etwa in einem grossen Filtrirgestelle hängend mit seinem Halse senkrecht in ein geräumiges mit der nöthigen Menge Wasser angefülltes Becherglas oder Standgefäss eingelassen, so dass der am Kautschukstopfen angebrachte Schlauch mit in das Wasser eintaucht, während das ebenfalls am Kautschukstopfen angebrachte Glasrohr aber ausserhalb des Becherglases oder Standgefässes bleibt. Man entfernt nun unter dem Wasserspiegel den den Kautschukschlauch schliessenden Quetschhahn, bringt die Flüssigkeiten darauf achtend, dass der Schlauch unter Wasser bleibt, im Becherglase und im Halse des Ballons durch geeignete Bewegung und Unterstützung des Glases ins Niveau, liest, sobald dieses nach Verlauf einiger Zeit constant bleibt, die Temperatur- und Druckverhältnisse über den beiden Flüssigkeitssäulen sich also ausgeglichen haben, das im Ballon befindliche Volumen ab und beobachtet die Temperatur des Arbeitsraums und den Barometerstand. Den Schlauch im Becherglase schliesst man

endlich wiederum an derselben Stelle wie vorher und auch wieder unter dem Wasserspiegel durch den zugehörigen Schraubenquetschhahn.

Die Gasvolumina werden in der beschriebenen Weise, in Anbetracht ihrer bedeutenden Ausdehnung bei überaus geringem Gehalte an dem zu bestimmenden Bestandtheile mit sehr grosser Genauigkeit gemessen. Ihre Reduction auf gleichen Druck und gleiche Temperatur und unter Beachtung der Tension des Wasserdampfes wird wohl am einfachsten auf die angenommenen Normalverhältnisse, 0° C. und 760 Mm. Barometerhöhe ausgeführt*).

Im Uebrigen kann man sich selbstverständlich zum Messen des Gases, wie bei den anderen Methoden, auch hier einer Gasuhr bedienen; das Abmessen in einem Glasballon ist aber der grösseren Einfachheit des Apparates wegen sicherer und, da es unter genauer Berücksichtigung von Temperatur, Tension des Wasserdampfes und Luftdruck bewirkt werden kann, auch schärfer.

2. Beschickung des Verbrennungsrohres und Zusammensetzung des Apparates.

Das Beschicken des an seinen beiden Enden durch Erhitzen vor der Lampe von den scharfen Glaskanten befreiten Verbrennungsrohres, von etwa 12 Mm. innerem Durchmesser und 48 Cm. Länge, geschieht in folgender Weise: Das eine Ende desselben wird mit einem geeignet zusammengebogenen Platinblech geschlossen, welches man etwa 2 Cm. weit

---

*) Die Berücksichtigung von Temperatur, Tension des Wasserdampfes und Barometerstand ist für das richtige Verhältniss der gefundenen Schwefelmengen zu einander, wie nachstehende Zahlen beweisen, nicht überflüssig:

Ein Gasvolum von 10000 CC. vergrössert oder verringert seine Ausdehnung 1) für 20° C., je nachdem es um dieselben erwärmt oder abgekühlt wird, durch die Temperaturschwankung um etwa 700 CC., durch den Wechsel der Tension des Wasserdampfes um etwa 250 CC., 2) für 40 Mm. Barometerhöhe, je nachdem der Druck um dieselben zu- oder abnimmt um etwa 500 CC.

Zu vorliegendem Beispiel sind absichtlich hohe, fast die höchsten Schwankungen angenommen worden, welche sich bei dem Messen der Gasvolumina unter den gegebenen Verhältnissen einstellen werden. Wenn sich diese Schwankungen auch einerseits als Luftdruck, andererseits als Temperatur und als Tension des Wasserdampfes ab und zu entgegenwirken, ihren Einfluss also verringern, so summiren sie sich dafür in anderen Fällen desto stärker und vergrössern dann dem entsprechend den Fehler einer blos direkten Messung. Für die oben angenommenen Daten würde eine solche also einen Fehler von 1450 CC. = etwa $^1/_7$ der Schwefelbestimmung veranlassen können.

einschiebt, und welches sich ziemlich fest, so dass es einen gewissen Halt hat, an die Wandungen des Rohres anlegen muss. Hierauf wird, damit dieselbe möglichst dicht zu liegen kommt, unter gelindem Aufklopfen des Rohres eine 10 Cm. lange Schicht von gekörntem Aetzkalk (die Darstellung des reinen, insbesondere schwefelsäurefreien gekörnten Aetzkalkes habe ich angegeben in Fresenius' Zeitschrift, **15**, 5—8) eingefüllt, und der noch leere Theil des Rohres alsdann sorgfältig von den anhaftenden Kalktheilchen gereinigt. Weiter fügt man eine etwa 5 Cm. lange Lage in ihrer Grösse dem Rohrdurchmesser angepasster Glasstückchen ein, welche man in bekannter Weise mit einem Schlüssel von einem Verbrennungsrohre — das Glas muss schwer schmelzbar sein — abbrechen kann, und endlich eine lockere aber doch dichte 20 Cm. lange Schicht von feinfaserigem Asbest. Die Glasstückchen, welche einmal den Zweck haben, der Kalkschicht den erforderlichen Halt zu geben, dann aber auch dieselbe vor einer Verunreinigung durch Asbestfasern schützen sollen, kann man vortheilhaft durch ein passend zusammengebogenes Platinblech ersetzen. Das Platin wird bei der Verbrennung zwar etwas angegriffen, doch nicht so bedeutend, dass man seine Anwendung umgehen müsste; die Resultate werden gar nicht dadurch beeinflusst. — Die Kalkschicht muss so dicht und fest liegen, dass sich an keiner Stelle derselben ein Kanal bilden kann, denn sonst sind Verluste zu befürchten. Der Asbest wird zweckmässig vor seiner Verwendung gut ausgeglüht.

Das in dieser Weise vorbereitete Rohr wird nun so in den Verbrennungsofen gelegt, dass etwa 3 Cm. aus demselben hervorragen und dass die zur Aufnahme des Rohres bestimmte Eisen- oder Thonrinne oder sonstige Unterlage nur den Theil desselben unterstützt, welcher die Kalkschicht, die 5 Cm. lange Lage von Glasstückchen oder das dieser entsprechende Platinblech sowie 1 Cm. von der Asbestschicht enthält. Die übrigen 19 Cm. derselben und der kleine leer gebliebene Theil des Rohres ruhen frei im Ofen. Die Kalkschicht und die 5 Cm. lange Lage von Glasstückchen oder das Platinblech und 1 Cm. der Asbestschicht werden hierauf zum Glühen erhitzt. Sobald dies erreicht, wird das Rohr mittelst eines doppelt durchbohrten gut passenden Kautschukstopfens geschlossen, in welchen zwei Glasröhrchen von nur geringem Durchmesser eingepasst sind, durch deren eines der Sauerstoff, durch deren anderes das Leuchtgas zugeführt wird. Die Röhrchen ragen nicht viel weiter als der Kautschukstopfen in das Verbrennungsrohr und sind an der Seite, an der die beiden Gase in dasselbe eintreten, in der Weise rundge-

schmolzen, dass nur eine kleine Oeffnung bleibt. Das eine der Röhrchen wird durch einen Kautschukschlauch mit einem der bekannten bei Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen zur Reinigung des Sauerstoffs dienenden Apparate (oder auch, wenn der Sauerstoff sicher keine schädlichen Beimengungen enthält, mit einer kleinen etwa zu einem Drittel mit Wasser angefüllten Waschflasche) und dieser mit dem Sauerstoffgasometer in Verbindung gesetzt; das andere Röhrchen verbindet man durch ein Glasrohr mit einer kleinen etwa zu einem Drittel mit Wasser angefüllten Waschflasche, diese mit dem Glasballon, welcher das Leuchtgas enthält durch das an demselben angebrachte Glasrohr und den Ballon endlich durch den an ihm befindlichen Kautschukschlauch mit einem Wasserbehälter, welcher nahe am Boden mit einer Ausflussöffnung versehen ist.

Das Zuströmen der beiden Gase zum Verbrennungsrohre lässt sich mit Hülfe des Sauerstoffreinigungsapparates (oder der an seiner Stelle befindlichen Waschflasche) und der zwischen den Ballon und das Verbrennungsrohr eingeschalteten Waschflasche leicht beobachten und reguliren.

Obgleich eine Einwirkung der Schwefelverbindungen des Leuchtgases auf Kautschuk, wenn eine solche überhaupt vorhanden, unter den gegebenen Verhältnissen wohl kaum von Einfluss auf die Schwefelbestimmungen sein würde, empfehle ich dennoch die Verbindung der einzelnen Theile des Apparates der Sicherheit wegen nicht durch Kautschukschläuche, sondern durch Glasröhren herzustellen, welche man unter einander nur durch kurze Kautschukschlauchstücke in gewöhnlicher Weise communiciren lässt.

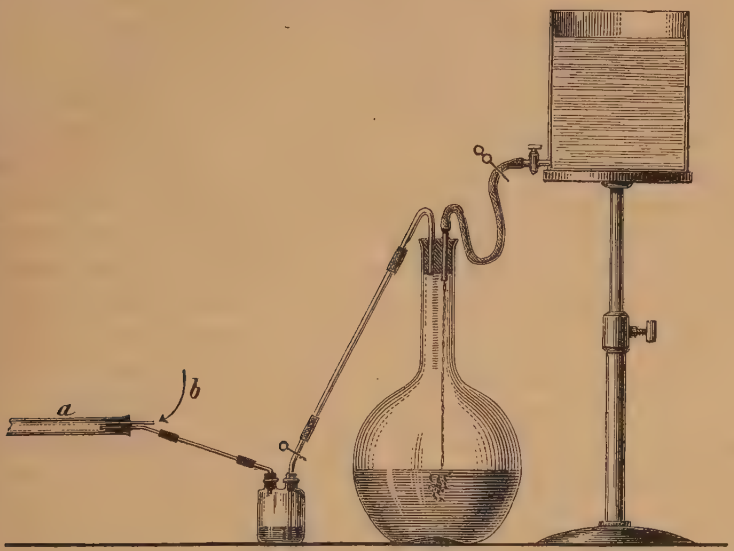
3. Ausführung der Verbrennung.

Nachdem der Apparat, wie eben beschrieben, zusammengefügt ist, öffnet man den Hahn des Sauerstoffgasometers so weit, dass etwas über 100 CC. Gas in einer Minute in das Verbrennungsrohr eintreten, schiebt den Quetschhahn, welcher das den Ballon mit der Waschflasche verbindende Glasrohr schliesst, bei Seite und öffnet hierauf den Hahn des Wasserbehälters ganz, den Schraubenquetschhahn durch Andrehen der Stellschraube aber so weit, bis in Folge des hierdurch in den Ballon einfliessenden Wassers das Leuchtgas in einer solchen Quantität in das Verbrennungsrohr eintritt, dass der zuströmende Sauerstoff stets ausreicht, die vollständige Verbrennung des Gases zu bewirken. Am offenen Ende des Verbrennungsrohres dürfen demnach keine brennbare Zersetzungsprodukte entweichen und soll also dort kein Flämmchen von solchen herrührend

sich zeigen. Sobald dies eintritt, mässigt man den Leuchtgasstrom durch Zudrehen des Schraubenquetschhahnes bis das Flämmchen wieder verschwindet.

Beifolgende Abbildung zeigt den zusammengesetzten Apparat während der Verbrennung (das Sauerstoffgasometer und der Sauerstoffreinigungsapparat sind der Einfachheit wegen weggelassen) und ist auch ohne Erläuterung verständlich. a ist das Verbrennungsrohr, b das Sauerstoffzuleitungsrohr.

Fig. 1.



Bei der angegebenen Schnelligkeit der Verbrennung, welche man zweckmässig befolgt, und welche sich auch für die Untersuchung der schwefelarmen organischen Gebilde als die passendste erwiesen hat*) geht die Operation ruhig und gleichmässig von Statten und beansprucht zur Untersuchung von etwa 10000 CC. Leuchtgas etwa $1\frac{1}{2}$—2 Stunden. Bei schnellerem Operiren überträgt sich die Verbrennung, während sie sonst nur da sich vollzieht, wo die glühenden Theile des Rohres beginnen, leicht in die Asbestschicht; durch zeitweise Abstellung des Leuchtgasstromes lassen sich solche Unregelmässigkeiten, sollten sie auch bei der angegebenen Schnelligkeit einmal eintreten, sofort wieder beseitigen, so dass Explosionen in Folge der Anwendung der Asbestschicht mit der grössten Sicherheit zu vermeiden sind.

*) Fresenius' Zeitschrift **15**, 12.

Bei dem Gebrauche von Glasstückchen zur Trennung der Kalkschicht von der Asbestschicht findet die eben angedeutete Uebertragung der Verbrennung des Gasgemisches in die Asbestschicht hinein unter sonst gleichen Umständen leichter statt als bei der Anwendung eines zusammengebogenen Platinbleches, weshalb ein solches schon aus diesem Grunde sich jenen gegenüber empfiehlt.

Sobald das Leuchtgas aus dem Ballon durch das einfliessende Wasser verdrängt ist, lässt man dieses noch so lange zutreten, bis es in die Waschflasche gelangt, bis das Gas also vollständig auch aus dem Zuleitungsrohr zu derselben vertrieben worden. Das Zuleitungsrohr schliesst man hierauf mit dem während des Versuches bei Seite geschobenen Quetschhahne und ebenso mit einem zweiten Quetschhahne (dem Schraubenquetschhahn der sich an dem auszuschaltenden Ballon befindet) möglichst nahe am Verbrennungsrohre den das Sauerstoffgas zuführenden Schlauch, welchen man hierauf von dem Sauerstoffreinigungsapparat oder der einen solchen ersetzenden Waschflasche abnimmt. An seiner Stelle verbindet man, während man den Sauerstoffstrom nicht unterbricht, nunmehr das Glasrohr, durch welches das Leuchtgas aus dem Ballon austrat, an dem Ende, welches diesem zugewendet war, mit dem Sauerstoffreinigungsapparat oder der ihn ersetzenden Waschflasche, schiebt den die andere Waschflasche schliessenden Quetschhahn wieder bei Seite und lässt den hierdurch von neuem hervorgerufenen Sauerstoffstrom noch so lange andauern, bis der Sauerstoff sich am offenen Ende des Verbrennungsrohres mit einem glühenden Holzspane deutlich nachweisen lässt; hierauf erhitzt man die Asbestschicht der Sicherheit wegen in ihrer ganzen Länge zum Glühen.

Der Versuch ist jetzt beendigt, und das Leuchtgas in der beschriebenen Weise der Kalkschicht vollständig zugeführt worden.

Da, wo sich das Platinblech oder die Glasstückchen und die Asbestschicht berühren, wird jetzt mittelst einiger darauf gebrachter Tropfen Wasser das noch heisse Verbrennungsrohr vorsichtig zum Springen gebracht und nach dem Erkalten der Theil desselben, welcher die Kalkschicht enthält, von den noch anhaftenden Glassplittern und Asbestfasern, sowie auch an seiner Aussenseite gründlich gereinigt.

Die letzten an dem Ende des Rohres, an dem der Sauerstoff während der Operation austrat, befindlichen 2 Cm. der Kalkschicht entleert man in ein besonderes Becherglas, nachdem man mit einem starken hakenförmig umgebogenen Drahte das den Verschluss bildende Platinblech be-

hutsam entfernt hat. Man nimmt dies am besten über einem Bogen Glanzpapier vor, wobei man das Rohr stets horizontal hält oder es auch fest auf das Glanzpapier auflegt. Die erwähnten 2 Cm. der Kalkschicht, die man besonders hierauf prüft, dürfen keine Spur von Schwefelsäure enthalten, wenn die Verbrennung gut verlaufen ist, und die Kalkschicht die erforderliche Beschaffenheit gehabt hat. Durch diese gesonderte Prüfung der letzten 2 Cm. der Kalkschicht erhält man, vorausgesetzt dass sonst keine Fehler in der Untersuchung vorkommen, bereits ehe man zur Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure schreitet, Aufschluss darüber, ob die Analyse zu einem richtigen Resultate führen wird oder nicht. Findet sich in den letzten 2 Cm. der Kalkschicht Schwefelsäure, so muss man auf Verluste gefasst sein, sofern man die Bestimmung durchführt. Es ist daher das Richtige, in diesem Falle die Operation ohne weiteres zu wiederholen.

Das noch im Rohr Befindliche wird nun bis auf das etwa angewandte Platinblech ebenfalls in ein Glas gebracht — was durch gelindes Klopfen an die Aussenwandung des Rohres oder mit Hülfe eines starken Platindrahtes leicht gelingt — und in Wasser und Säure gelöst, worauf die Schwefelsäure schliesslich nachdem man nöthigenfalls filtrirt hat, nach der bekannten Methode durch Fällung mit Chlorbaryum bestimmt wird.

Mit Hülfe der beschriebenen Methode wurden nachstehende 5 Schwefelbestimmungen im Leuchtgase der Leipziger Gasanstalt ausgeführt:

Angew. Vol. in CC. (reducirt).	Gefunden $BaSO_4$ in Grm.	Gef. S in Grm. auf 10000 CC. (reducirt).	Datum	
2883	0,0060	0,0029	9.	Dec.
9228	0,0340	0,0051	10.	
9344	0,0245	0,0036	16.	
9112	0,0285	0,0043	17.	
9400	0,0300	0,0044	21.	

Das Messen des untersuchten Volumens von 2883 CC. wurde in einem Kolben ausgeführt, dessen Hals in Zwischenräume von 5 CC. eingetheilt worden war und zwar ganz in derselben Weise wie die Theilung

des Halses in Zwischenräume von 10 CC. bei dem grossen etwa 10 Liter fassenden Ballon.

Ich glaube, dass ein Gasquantum von etwa 10000 CC. wie es zur Untersuchung kam, ein für alle Fälle geeignetes ist, und stets eine zur Bestimmung des Schwefels genügende Menge von Schwefelsäure bei seiner Verbrennung liefert. Es lassen sich nach der beschriebenen Methode auch noch grössere Volumina verarbeiten, die Verbrennung dauert aber alsdann sehr lange, der Sauerstoffverbrauch wird ein ausnehmend grosser, und die Operation verliert an Sicherheit. Jedenfalls empfiehlt es sich für die Untersuchung eines noch grösseren Volumens als des erwähnten, das Gas nicht in einem grossen, sondern in zwei kleineren Ballons abzumessen (da das Arbeiten mit allzugrossen Ballons mit Unbequemlichkeiten verbunden ist) aber in demselben Rohre gleich hintereinander zu verbrennen.

II. Zur Reindarstellung des gekörnten Aetzkalkes.

Bezüglich der Reindarstellung des gekörnten Aetzkalkes, welche ich für die Zwecke meiner Methode zur Bestimmung von Phosphor, Schwefel und Chlor in organischen Substanzen*) in Fresenius' Zeitschrift **15**, 5—8 beschrieben habe, möchte ich noch auf Folgendes aufmerksam machen:

Die Darstellungsweise wurde ausgearbeitet während der warmen Jahreszeit; es entging mir hierbei, dass der salpetersaure Kalk bei der niedrigeren Temperatur der kalten Jahreszeit aus seiner durch Eindampfen auf 140° C. Siedepunkt concentrirten und alsdann mit 2 Raumtheilen einer Mischung aus 2 Vol. absoluten Alkohol und 1 Vol. Aether versetzten Lösung in Wasser, namentlich beim Filtriren leicht theilweise auskrystallisirt und sich so bis zu einem gewissen Grade der Ueberführung in Aetzkalk entzieht. Dieser Uebelstand lässt sich leicht ganz oder fast ganz dadurch vermeiden, dass man die betreffenden Operationen an einem genügend erwärmten Orte vornimmt.

Zu der Verwandlung des salpetersauren Kalkes in Aetzkalk durch Glühen in einem Porcellankolben, habe ich mich letzthin wiederholt mit Vortheil eines kleinen mit Ringen bedeckten sogenannten Kanonenofens bedient, der mit Coke geheizt und in den der Kolben so eingesetzt wurde, dass der grössere Theil seines Halses hervorragte. Die Anwendung eines solchen Ofens gestattet auch die Darstellung an jedem beliebigen Orte z. B. im Freien vorzunehmen; hierbei hat man den Vortheil, auf die

*) Fresenius' Zeitschrift **15**, 1—27.

Entfernung der Zersetzungsprodukte keinen Bedacht nehmen zu brauchen. Coke enthält, was für den Fall, dass der Kolben Sprünge bekommen sollte, wohl zu beachten, da alsdann die Feuergase mit dem im Kolben befindlichen Aetzkalke etwas in Berührung kommen, nur sehr wenig Schwefel; bei meinen Darstellungen, bei denen dies eintrat, war der erhaltene Kalk dennoch vollkommen brauchbar.

Leipzig, den 23. Dec. 1875, Laboratorium von Prof. Dr. W. Knop.

III.

Eine neue Methode zur gewichts- oder maassanalytischen Bestimmung von Phosphor, Arsen, Schwefel, Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen, und zwar in den Verbindungen sowohl, wie in den Vegetabilien, den Animalien und bezüglich des Schwefels auch im Leuchtgase.*)

Durch zwei leicht vorzunehmende Modificationen an meiner in Fresenius' Zeitschrift **15**, 1—27, und — in ihrer Anwendung auf die Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase — dasselbst **15**, 175—186 beschriebenen Methode zur Bestimmung von Phosphor, Schwefel und Chlor in organischen Substanzen, ist es mir gelungen, einmal die Anwendbarkeit der Methode noch auf das Arsen, und nach Ersetzung der gekörnten Aetzkalkschicht durch eine Schicht gekörnten Natronkalkes, auch auf das Brom und auf das Jod zu erstrecken, dann aber auch die Verbrennung der beim Erhitzen im Sauerstoffstrome leichtentzündlichen und daher auch leicht zu Explosionen Veranlassung gebenden Körper so sicher zu gestalten, dass man den ruhigen und regelmässigen Verlauf der Operation vollkommen in der Hand hat.

Ausserdem lassen sich, worauf ich nachher näher eingehen werde, bei Anwendung dieser Methode die betreffenden sechs Elemente mit nur

---

*) Dieser Abhandlung habe ich, da dieselbe meine beiden vorhergehenden im 15. Bde. von Fresenius' Zeitschrift enthaltenen Aufsätze vervollständigt, eine auf den Inhalt sämmtlicher drei Abhandlungen hindeutende Ueberschrift gegeben.

wenigen Ausnahmen beim Phosphor und Arsen durchgängig genau und in kurzer Zeit maassanalytisch bestimmen, nämlich der Phosphor und das Arsen (als Phosphor- und Arsensäure) mit Uranlösung, der Schwefel (als Schwefelsäure in saurer Lösung) mit Chlorbaryumlösung und Chlor, Brom und Jod mit Silber- und Rhodanlösung. Namentlich für die so häufig in der organischen Chemie vorkommenden Bestimmmungen der betreffenden Elemente bietet dies ohne Zweifel eine bedeutende Erleichterung. Denn ein jedes derselben lässt sich auf diese Weise in 3—4 Stunden quantitativ ermitteln, und verlangen diese Bestimmungen daher annähernd nur dieselbe Zeit zur Ausführung, wie die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen in organischen Verbindungen.

Bei diesen maassanalytischen Bestimmungen machen sich die verhältnissmässig kleinen Mengen von Reagentien, welche meine Methode selbst für die Verarbeitung sehr grosser Substanzmengen beansprucht, besonders auch dadurch vortheilhaft geltend, dass die Auflösung des Rohrinhaltes mit nur wenig Flüssigkeit zu erreichen ist.

Vorzüge der Methode sind es noch, dass sich nacheinander, oder wenn man die Flüssigkeit theilt, auch nebeneinander in einer und derselben Lösung die genannten sechs Elemente bestimmen lassen und dass, wie man dies in einer Verbindung vermag, es auch in zweien ausführbar ist, wenn man dieselben gleichzeitig in demselben Rohr verbrennt; auch auf diese Punkte komme ich noch zurück.

Vorweg bemerke ich ausdrücklich, dass die Ausführung der Methode, wie ich sie in den oben angegebenen beiden Abhandlungen früher beschrieben habe, in allen Einzelheiten bis auf die sogleich mitzutheilenden Modificationen genau dieselbe bleibt.

1. Erste Modification.

Diese Modification besteht darin, dass man die Substanz, wenn sie beim Erhitzen im Sauerstoffstrom leichtentzündliche Dämpfe entwickelt, und hierher gehören namentlich fast sämmtliche »feste und flüssige nicht flüchtige Verbindungen«, zuerst in einem Luftstrome in die für diese Fälle nicht unter 15 Cm. betragende Asbestschicht hinein treibt. Der Luftstrom wird alsdann, bevor man mit dem Erhitzen weiter fortschreitet, durch den Sauerstoffstrom verdrängt und hierauf in diesem erst die Verbrennung bewirkt. Die für den Luftstrom einzuhaltende Schnelligkeit ist dieselbe wie die für den Sauerstoffstrom früher angegebene, also einer Zuleitung von etwas über 100 CC. Gas in einer Minute entsprechend. Die

beiden den Sauerstoff und die Luft enthaltenden Gasometer stehen in bekannter Weise derart mit einander in Verbindung, dass man ohne Unterbrechung des Gasstromes dem Luftstrome den Sauerstoffstrom folgen lassen kann.

Diese Abänderung des Verfahrens, welches mir bei alleiniger Anwendung einer Asbestschicht noch nicht genügend sicher erschien, ermöglichte beispielsweise zuerst eine ruhige und gleichmässige Verbrennung der Kakodylsäure und des Carbothialdins, welche vorher trotz der grössten Vorsicht beim Erhitzen nicht zu erreichen war. Indessen nicht nur für die Analyse der arsen- und schwefelhaltigen, sondern auch für die Untersuchung der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen (nur phosphorhaltige Verbindungen, welche mit überschüssigem Aetzkalke, etwa dem dreifachen Volum, gemischt werden, verbrennt man direct im Sauerstoffstrom und ohne Anwendung einer Asbestschicht; s. Fresenius' Zeitschrift **15**, 15) bedient man sich zur sicheren Vermeidung von Explosionen, ausser der Asbestschicht, des Luftstromes in der eben angedeuteten Weise.

Von den «flüssigen, flüchtigen Verbindungen» verbrennt man, da man den oft unbedingt erforderlichen Sauerstoffüberschuss während der Operation sonst nicht erreichen könnte, und da sie zu Explosionen bei vorsichtigem Erhitzen keine Veranlassung geben, die schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht flüchtigen, wie Schwefelkohlenstoff, Aethylbromid und Aethyljodid, ohne Anwendung des Luftstromes direct im Sauerstoffstrome; aber auch bei den schwerer flüchtigen, wie Phenylsenföl, Benzoylchlorid und Hexyljodit, ist dies im Allgemeinen gut ausführbar; denn einestheils verdampfen auch sie schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, anderntheils reicht die Spitze des Halses der die Substanz enthaltenden kleinen Glaskugel, nach dem Abbrechen durch Einschieben des Sauerstoffzuleitungsrohres, fast immer bis an die Asbestschicht oder bis in dieselbe hinein, so dass die Flüssigkeit beim Austreten aus der Kugel direct in den Asbest gelangt.

Für die Verbrennungen der arsenhaltigen Verbindungen trennt man die Asbestschicht von der Kalkschicht (oder Natronkalkschicht) nicht durch Platin, sondern durch Glasstücke, da durch die Gegenwart des Arsens das Platin sehr bedeutend angegriffen wird. Bei den nachher zu erwähnenden Verbrennungen mit einer Natronkalkschicht, ebenfalls auf die Annehmlichkeit der Anwendung des Platins zu verzichten, ist nicht empfehlenswerth, da dasselbe durch einen Natronkalk von der dort angegegeben Zusammensetzung nur sehr wenig angegriffen wird, die Resultate

hierdurch aber vollkommen unbeeinflusst bleiben; man kann sich indessen anstatt des Platins ausser den Glasstücken zur Trennung der Natronkalkschicht vom Asbest, auch eines lockeren Asbestpfropfens zum Verschlusse des Rohres bedienen.

Die arsenhaltigen Substanzen müssen, nachdem sie im Luftstrome in die Asbestschicht sublimirt worden sind, wie die Schwefelverbindungen mit fortwährendem Sauerstoffüberschuss verbrannt werden, da bei einer Abscheidung von Kohle auf der Kalk- oder Natronkalkschicht sich Arsen im metallischen Zustande verflüchtigen würde. Das Arsen erhält man so in der Form von Arsensäure, in der es sich leicht und gut auf gewichtsanalytischem, wie besonders schnell und ebenfalls genau auf maassanalytischem Wege als arsensaures Uranoxyd bestimmen lässt.

Von der von Bödeker angegebenen Methode der maassanalytischen Bestimmung der Arsensäure mit salpetersaurer (essigsaurer) Uranlösung bin ich etwas abgewichen; die Methode wird hierdurch einfacher und auch wohl genauer. Das Nähere hierüber findet sich in meiner ebenfalls in diesem Hefte enthaltenen Mittheilung: «Zur maassanalytischen Bestimmung der Arsensäure und der Phosphorsäure durch Uranlösung.» Für die speciell hierhergehörigen Fälle erwähne ich nur, dass der Rohrinhalt zweckmässig zuerst in einem 100 CC., oder, wenn dies die gleichzeitige Anwesenheit der anderen Elemente erfordern sollte, mehr (bis zu 250 CC.) fassenden Messkolben mit etwas Wasser übergossen und dann durch Zusatz von Salpeter- oder Salzsäure — ein Ueberschuss an Säure schadet der Arsensäurebestimmung nicht — gelöst wird.

Die gewichtsanalytischen Bestimmungen des Arsens als arsensaures Uranoxyd nach Werther*) wurden bewirkt wie dies in Fresenius' Anl. z. quant. chem. Anal. 6. Aufl. S. 370 – 371 angegeben ist, also unter Berücksichtigung der von Puller**) in neuerer Zeit über die Methode mitgetheilten Erfahrungen. Nur wurde der Niederschlag statt in einem Porcellantiegel wie das phosphorsaure Uranoxyd in einer Platinschale behandelt; eine nachtheilige Einwirkung desselben auf das Platin habe ich bei sorgfältiger Vermeidung einer Abscheidung von Arsen nicht bemerken können.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. **43**, 346.
) Fresenius' Zeitschrift **10, 72.

Der für die Arsenbestimmungen zur Verwendung kommende Kalk (oder Natronkalk) muss wie für die entsprechenden Phosphorbestimmungen selbstverständlich frei von Eisen und Thonerde sein,*) da diese sonst in den durch Uranlösung erhaltenen Niederschlag mit übergehen.

II. Zweite Modification.

Die zweite Modification, welche es ermöglicht, die Methode mit Vortheil auch auf die Bestimmungen des Broms und Jods auszudehnen, besteht, wie schon eingangs dieser Abhandlung erwähnt worden, darin, dass an Stelle des gekörnten Aetzkalkes gekörnter Natronkalk zur Anwendung kommt.**) Bei der Herstellung dieses Materiales kam es einmal darauf an, eine Mischung von Kalk und Natronhydrat zu erhalten, welche ohne die Vorzüge des reinen Kalkes***), insbesondere seine Unveränderlichkeit in hoher Temperatur und seine höchst geringe Einwirkung auf das Glas, in einer für die betreffenden Bestimmungen bemerkenswerthen Weise zu beeinträchtigen, doch auf der anderen Seite die bindende Kraft des Natrons, also eine ausreichende Menge desselben zur Aufnahme für Brom und Jod besitze. Eine diesen Anforderungen vollkommen entsprechende Zusammensetzung erhält man durch die Darstellung des Natronkalkes†) in der Weise, dass auf 4 Thle. Kalk 1 Thl. Natronhydrat genommen wird. Die Darstellung richtet man zweckmässig in folgender Weise ein: In einem grossen Porcellantiegel (nicht in einer Silberschale) von etwa

---

*) S. die Darstellung von reinem Aetzkalk in Fresenius' Zeitschrift **15**, 5—8.

**) Für das seither vielfach angewandte Verfahren, Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen durch Glühen mit Kalk in einem an einer Seite zugeschmolzenen Rohre zu bestimmen, ist im Handbuch der analyt. Chem. von H. Rose, 6. Aufl. vollend. von R. Finkener, Bd. 2. S. 735, ebenfalls die Anwendung von Natronkalk (3 Thle. Kalk auf 1 Thl. Natronhydrat) anstatt des Aetzkalkes empfohlen, einmal um eine vollständige Verbrennung der Kohle zu erzielen, dann auch, um die Bildung von Cyan bei stickstoffhaltigen Verbindungen zu vermeiden.

***) Fresenius' Zeitschrift **15**, 2—3.

†) Ein vollkommen reines, namentlich auch von Schwefel und Chlor gänzlich freies, aus Natrium dargestelltes und daher für den vorliegenden Zweck vorzüglich geeignetes Natronhydrat liefert die chemische Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt; ebenso habe ich von derselben für meine Untersuchungen den chlorfreien Marmorkalk bezogen. Auch dieser war stets von sehr guter Qualität; obgleich nur chlorfreier Kalk verlangt worden, war derselbe ab und zu auch vollkommen frei von Schwefel und enthielt nur sehr geringe Mengen von Eisen, Thonerde und Quarz.

8—9 Cm. Oeffnung und 7 Cm. Höhe*) löscht man 80 Grm. zerriebenen Marmorkalk mit einer heissen Lösung von 20 Grm. Natronhydrat in 60 Grm. Wasser. Nach dem Zusatze der Natronlauge rührt man sofort und schnell mit einem Glasstabe gut um, damit die Lauge den Kalk vollkommen gleichmässig durchdringt, ehe dieser gelöscht wird; denn tritt die Absorption des Wassers (in der angegebenen Menge) durch den Kalk früher ein, so ist die gleichmässige Aufsaugung der Natronlauge durch denselben nicht gesichert — es kann vielmehr ein Theil Kalk ungelöscht bleiben — und eine nachherige gleichförmige Mischung ist bei der Zähigkeit der Masse nicht mehr zu erreichen. Andrerseits ist aber ein grösserer Zusatz von Wasser, welches doch wieder verjagt werden müsste, wenn wie angegeben verfahren wird, nicht erforderlich. Der erhaltene Natronkalk wird alsdann über einer Glühlampe so lange erhitzt, bis das Wasser ausgetrieben und die Masse vollständig fest geworden ist. Sie löst sich nach dem Erkalten leicht aus dem Tiegel los und wird für den Gebrauch, wie ich dies für den Marmorkalk und den gereinigten Aetzkalk früher angegeben habe,**) gekörnt. 80 Grm. Kalk und 20 Grm. Natronhydrat geben Material für etwa 8 Verbrennungen und lassen sich bequem in einem Tiegel von der angegebenen Grösse verarbeiten. Der Kalk wird direct in dem Tiegel gelöscht.

Nach der Verbrennung wird der Rohrinhalt, namentlich bei Jodbestimmungen, am besten in der Weise behandelt, dass man ihn in ein Becherglas, oder will man nur einen Theil der Flüssigkeit zur Bestimmung verwenden, in einem Messkolben von 250 CC. Inhalt bringt und alsdann durch Zusatz von etwa 150 CC. Wasser und Erhitzen zum beginnenden Sieden — erforderlichenfalls einige Zeit lang — vollkommen fein zertheilt. In Folge dieser feinen Zertheilung lässt sich nun nach dem Erkalten und nachdem man vorher zweckmässig ein Stückchen stark gebläutes Lackmuspapier in die Flüssigkeit gebracht, durch einen nur geringen Ueberschuss von Salpetersäure schnell eine klare Lösung erhalten. Bei einem solchen geringen Ueberschuss an Säure ist man vor Verlusten durch Entwicklung von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff oder auch von Jod, selbst bei der angegebenen Concentration der Lösung, gesichert. Um

---

*) Tiegel von der angegebenen Grösse liefert die Königl. Sächs. Porcellanmanufactur in Meissen.

) Fresenius' Zeitschrift **15, 6.

die bei der Auflösung des Rohrinhaltes durch die Säure hervorgerufene Wärmeentwicklung jedenfalls unschädlich zu machen, stellt man den Kolben hierbei vortheilhaft in ein Gefäss mit kaltem Wasser und setzt die Säure in kleinen Portionen und langsam zu.

Während man nach der Auflösung in Wasser und Säure bei Chlor- und Brombestimmungen ohne weiteres zur Ausfällung oder Titrirung mit Silberlösung schreiten kann, geht dies bei Jodbestimmungen nicht, denn durch die bei der Auflösung eingetretene wechselnde Einwirkung der Salpetersäure auf das Jodnatrium unter Abscheidung von Jod, und der überschüssig vorhandenen Natronlauge auf das, wie eben erwähnt, entstandene freie Jod, ist die grössere Quantität des Jods theils als solches und theils als jodsaures Natron in Lösung gegangen, würde sich also der Bestimmung entziehen. Man verwandelt daher in bekannter Weise durch Zutröpfeln von schwefliger Säure bis die Lösung farblos geworden ist, das freie Jod und das Jod des jodsauren Natrons zurück in Jodwasserstoffsäure.

Zur Bestimmung des Chlors, Broms oder Jods, und zwar auch der kleinen Mengen, wie sie in den organischen Gebilden (Vegetabilien und Animalien) vorkommen, bedient man sich nun am vortheilhaftesten der bereits erwähnten, schnell ausführbaren und höchst genauen maassanalytischen Bestimmungsweise mittelst zweier Lösungen von salpetersaurem Silber und Rhodanammonium (Rhodankalium) nach J. Volhard*). Gleichgültig ob die Lösung ganz klar ist oder nicht, nimmt man entweder die ganze bis zu 250 CC. betragende Flüssigkeit oder auch einen Theil derselben zum Titriren. Für diese massanalytischen Bestimmungen ist der eben hervorgehobene geringe Säureüberschuss, ganz abgesehen von einer Verflüchtigung von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff oder auch Jod, schon desshalb erforderlich, weil Anwesenheit einer grösseren Menge von Säure schnell zersetzend auf das als Indicator dienende Rhodaneisen wirkt, während wenig Säure dies nicht thut.

Einen etwas zu grossen Ueberschuss an Säure nimmt man am besten, und zwar auch bei den für die Bestimmung des Schwefels erhaltenen Lösungen, in der Weise fort, dass man die Flüssigkeit mit dem bei der Darstellung des Natronkalkes erwähnten vollkommen reinen, aus Natrium dargestellten Natronhydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt und dann wieder eine kleine Menge der entsprechenden Säure zufügt.

*) Beschreibungen von Volhard's Methode finden sich in Fresenius' Zeitschrift **13**, 171—175 und im Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **9**, 217, aus den Sitzungsber. d. Königl. Bayer. Akademie d. Wissensch.

Die maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum in sauren Lösungen nach R. Wildenstein ist, soviel mir bekannt, bis jetzt nur für technische Zwecke benutzt worden. Ich habe dieselbe jedoch in einer Weise abgeändert, dass sie allgemein anwendbar, und zwar auch für die Bestimmung kleiner Schwefelsäuremengen, geworden ist; das Nähere hierüber findet sich in meinem ebenfalls in diesen Untersuchungen enthaltenen Aufsatze: «Zur maassanalyt. Bestimmung der Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung in sauren Flüssigkeiten.» In der dort mitgetheilten Form habe ich verschiedene meiner Bestimmungen der bei der Verbrennung von Verbindungen, Vegetabilien und Animalien erhaltenen Schwefelsäure ausgeführt und, wie die Belege zeigen, gute Resultate erhalten. Vergl. die Belege Nr. 7, 22, 23 u. 24, 25 u. 26, sowie 28 u. 30.

Wenn man bedenkt, wie langwierig die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum in Folge der bekannten Neigung des schwefelsauren Baryts bei Gegenwart andrer Salze stark verunreinigt niederzufallen sich gestaltet, da man alsdann, wenigstens bei Verbindungen, eine nachherige Reinigung des Niederschlages niemals unterlassen darf, so erscheint die allgemeine Anwendbarkeit der erwähnten maassanalytischen Methode nur um so werthvoller.

Mit Ausnahme derjenigen Fälle, welche für die Bestimmungen der Phosphorsäure eintreten, und der analogen für die Arsensäurebestimmungen, nämlich wenn Eisen oder Thonerde in störender Menge sich in der Lösung befinden, lassen sich also nach meiner Methode und unter Anwendung der erwähnten maassanalytischen Bestimmungsweisen, die sämmtlichen in den Kreis der Untersuchung gezogenen sechs Elemente schnell und genau bestimmen. — Die manchmal nur höchst geringen Mengen von Eisen (und Thonerde), die sich in den organischen Gebilden befinden, sind meiner früheren Annahme entgegen, für die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure nicht störend; sie beeinflussen das Relultat, wie die Belege Nr. 23 u. 24, 25 u. 26, sowie 27 u. 29 zeigen, in keiner Weise. —

Die maassanalytischen Bestimmungsweisen verdienen daher im Allgemeinen gewiss den Vorzug vor den längere Zeit erfordernden gewichtsanalytischen. Man wird indessen, sollte es sich nur um eine, oder nur um wenige Bestimmungen handeln und sollte man die nöthigen titrirten Lösungen nicht bereits besitzen, wohl vortheilhafter den Weg der Gewichtsbestimmung einschlagen.

Für diese Fälle ist es nicht erforderlich, die durch die Einwirkung des Natronkalkes auf das Glas aufgenommene und nach etwa erforderlichem Filtriren in Lösung bleibende Kieselsäure zu berücksichtigen; dieselbe ist ohne Einfluss auf die Resultate, wie die Belege Nr. 4, 7, 11, 16, 21, 25 (für den P.), 27 und 28 beweisen.

Es wurde schon oben erwähnt, dass die betreffenden sechs Elemente sich nacheinander, oder wenn man die Flüssigkeit theilt, auch nebeneinander in einer und derselben Lösung bestimmen lassen. S. hierfür die Belege Nr. 19, 20, 21, 22, 23 u. 24, 25 u. 26, sowie 27 u. 29.

Die ersten vier dieser Belege habe ich, da mir keine gleichzeitig zwei der betreffenden Elemente enthaltende Substanz zur Verfügung stand, in der Weise erhalten, dass ich, was für das Resultat dasselbe, zwei Substanzen mit den gewünschten Elementen auf einmal verbrannte.

Denn ebenso gut wie man die betreffenden Elemente in einer Substanz nebeneinander zu bestimmen vermag, kann man dies auch in zwei Verbindungen. Man bringt dieselben alsdann, wenn sie fest, oder flüssig und nicht flüchtig, wie sonst, in einem und demselben Schiffchen, in dem man sie nacheinander abwiegt, oder auch gesondert in zwei Schiffchen, sind sie flüssig und flüchtig in zwei Glaskugeln mit langem zugeschmolzenem Halse in das Verbrennungsrohr; das weitere Verfahren bleibt unverändert. Drei Verbindungen zugleich zu verbrennen wird sich, sollte es überhaupt einmal wünschenswerth sein, weniger empfehlen, da man schon bei zweien von einer jeden etwas weniger nehmen muss, als wenn man nur eine untersucht; es würde sonst die Absorptionsfähigkeit der kurzen Kalk- oder Natronkalkschicht überschritten werden.

Nach meinen Versuchen beträgt die zur Untersuchung kommende Substanzmenge der Verbindungen zweckmässig 0,2—0,6 Grm. und zwar weniger von den an den betreffenden Elementen reicheren, mehr von den anderen. Während der Aetzkalk nur anwendbar für die Bestimmungen von Phosphor, Arsen, Schwefel und Chlor, ist der Natronkalk dies für sämmtliche sechs Elemente. Ausserdem hat derselbe für die Bestimmung des Schwefels in Verbindungen das Angenehme, die entstandene Schwefelsäure zum grösseren Theile als leichtlösliches schwefelsaures Natron zu liefern und für Chlorbestimmungen bietet er dem Aetzkalke gegenüber den Vortheil, dass, da hauptsächlich Chlornatrium bei der Aufnahme des Chlors durch den Natronkalk entsteht, das Glas an den betreffenden Stellen weit weniger angegriffen wird, als bei der Anwendung des Kalkes

durch das entstandene leichter schmelzbare Chlorcalcium an einer sehr kleinen Stelle in Verbindung mit dem Kalke.

Zur Auflösung des Rohrinhaltes ist die Salpetersäure stets, die Salzsäure nur für die phosphor-, arsen- und schwefelhaltigen Substanzen anwendbar.

Ein Verlust an Chlor-, Brom- oder Jodnatrium durch Verflüchtigung tritt bei den Verbrennungen nicht ein; es geht dies schon daraus hervor, dass sich bei gutem Verlauf der Operation und bei richtiger Beschaffenheit der Natronkalkschicht die letzten 2 Cm. derselben, bei der nachherigen gesonderten Prüfung, als vollkommen frei von den betreffenden drei Elementen erweisen; auch tritt keine Verflüchtigung von (Chlor) Brom oder Jod in Folge einer etwaigen Zersetzung des (Chlor-) Brom- oder Jodnatriums ein, und ist der Ueberschuss an vorhandenem Natronhydrat jedenfalls die Ursache dieser Beständigkeit.

Die Absorptionskraft der kurzen, nur 10 Cm. langen Kalk- oder Natronkalkschicht ist eine sehr grosse. Was indessen die Menge der zu absorbirenden Elemente angeht, so ist der Marmorkalk hierin dem Natronkalk, mehr noch dem gereinigten Aetzkalke, überlegen. Es ist dies von vornherein wahrscheinlich, wenn man berücksichtigt, wie ausserordentlich porös der Marmorkalk ist, wie dagegen der gereinigte Aetzkalk ein ziemlich festes Gefüge besitzt und der Natronkalk etwa zwischen beiden steht. Will man insbesondere den gereinigten Aetzkalk anwenden, so thut man, um sich sicher zu stellen, gut, von der zu untersuchenden Verbindung nicht mehr zu nehmen, als es mit Berücksichtigung des durch die Wägung bei kleinen Mengen entstehenden Fehlers nöthig ist; bei der Untersuchung von organischen Gebilden, sowie auch bei der des Leuchtgases, kommt die geringere Absorptionsfähigkeit des gereinigten Aetzkalkes nicht in Betracht.

Wie schon erwähnt worden, ist die bei den Verbindungen zur Anwendung kommende Zeit der Verbrennung zweckmässig ungefähr derjenigen entsprechend, welche man auch für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen in organischen Substanzen anwendet. Sollte der Versuch indessen durch zu starkes Erhitzen einmal zu schnell verlaufen, so ist, falls die Kalk- oder Natronkalkschicht die erforderliche Beschaffenheit hat, ein Verlust so leicht nicht zu befürchten; doch treten alsdann die Nachtheile auf, welche durch mangelnden Sauerstoffzutritt bei der Verbrennung schwefel- und arsenhaltiger Verbindungen, sowie bei der Verbrennung zugleich Stickstoff enthaltender Chlorverbindungen mit Aetzkalk bedingt werden.

Es sei daher hier noch einmal als das sicherste empfohlen, die Verbrennung der Verbindungen mit fortwährendem Sauerstoffüberschuss, die Verbrennung der organischen Gebilde (bis auf eine sogleich anzuführende Ausnahme) und des Leuchtgases aber mit einer zur vollständigen Oxydation womöglich stets genügenden Sauerstoffzufuhr in der früher angedeuteten Weise zu bewirken und schon deshalb, da man alsdann unter allen Umständen einen zuverlässigen Anhaltspunkt dafür hat, dass die Verbrennung nicht zu schnell verläuft.

Die Vegetabilien und Animalien bringt man, was mir erst nachträglich bei einigen derselben als nothwendig aufgefallen ist, in der Weise in das Verbrennungsrohr, dass sich zwischen ihnen und der Wandung desselben ein weiter Kanal, wenigstens von der Hälfte des Rohrdurchmessers befindet; die Verbrennung mit genügendem Sauerstoffzutritt ist dann leicht zu erreichen. Bei Substanzen, die, wie das getrocknete Rindfleisch, beim Erhitzen sich stark aufblähen, ist ein weiter Kanal ohnehin erforderlich, damit das Rohr sich nicht verstopft; auch ist dann ein Verbrennen mit Flamme, welches für einige der organischen Gebilde, insbesondere der Animalien, wie ebenfalls für das Rindfleisch z. B., bei der früher angegebenen Schnelligkeit des Sauerstoffstromes von etwas über 100 CC. in einer Minute, sich doch nicht immer vermeiden lässt, welches man indessen erforderlichenfalls durch langsameres Operiren umgeht, weit weniger störend.

Die Uebertragung der Verbrennung von dem der Kalkschicht zugekehrten Theil der Substanz (bei organischen Gebilden) nach der dem eintretenden Sauerstoffstrome zugewendeten Seite ändert die Operation nicht, da man dieselbe auch von hier aus zu Ende führen kann; besser leitet man aber die Verbrennung durch Fortschreiten von der Kalkschicht aus.

Früher habe ich angegeben, nur die Verbindungen mit Sauerstoffüberschuss zu verbrennen, die organischen Gebilde dagegen mit genügendem Sauerstoffzutritt. Da es aber auch unter diesen Substanzen gibt, welche wie das Fischbein, bis zu 3 Procent Schwefel und selbst mehr enthalten, so dass sie von diesem Gesichtspunkte aus eher unter die Verbindungen zu zählen sind, so wählt man von denselben für die Schwefelbestimmungen eine besondere bis zu 2 Grm. betragende Portion (s. die Belege Nr. 28 und 30). Diese besondere Menge wiegt man in einem Schiffchen ab und verbrennt sie mit fortwährendem Sauerstoffüberschuss unter Anwendung einer Asbestschicht wie die Verbindungen. In dieser

Weise behandelt man diejenigen der organischen Gebilde zur Bestimmung des Schwefels, welche voraussichtlich etwa 1 Procent Schwefel oder mehr enthalten. Auch diese beim Erhitzen vollkommen zersetzbaren Substanzen lassen sich, wenn man nicht mehr als 2 Grm. — eine solche Menge genügt aber für dieselben stets zur Bestimmung des Schwefels — zur Untersuchung nimmt, leicht mit Sauerstoffüberschuss verbrennen; man treibt und zwar hier immer ohne vorherige Anwendung des Luftstromes, direct im Sauerstoffstrome durch vorsichtiges Erwärmen zuerst die Producte der trocknen Destillation in die Asbestschicht und verfährt dann weiter genau so, wie bei den Verbindungen; auch wird wie bei diesen die im Schiffchen und der Asbestschicht zurückgebliebene Kohle schliesslich natürlich unter allen Umständen verbrannt.

Sollte die Substanz, gleichviel, ob sie den Vegetabilien oder Animalien angehört, oder ob man eine Verbindung untersucht, beim Erhitzen im Schiffchen einmal zu brennen beginnen, so beseitigt man dies durch zeitweise Verlangsamung oder erforderlichenfalls auch Abstellung des Sauerstoff- oder Luftstromes.

III. Bemerkungen zu den Beleganalysen.

1. In ihrer äusseren Form schliesst sich die nachstehende Tabelle an diejenige an, welche die Beleganalysen zu meiner ersten den vorliegenden Gegenstand betreffenden Abhandlung in Fresenius' Zeitschrift **15**, 1—27, (in diesen Untersuchungen S. 5—31) enthält; diese Form hielt ich für die zweckmässigste, da sie einen gewissen Einblick in die Ausführung jedes einzelnen Versuches gestattet.
2. In der Weise bewirkt, dass die maass- und gewichtsanalytischen Bestimmungen sich gegenseitig controliren, wurden die Analysen Nr. 3, 4, 7 und 11; ferner 1 u. 19 (für den P), 2 u. 20 (für das As), 5, 6 u. 22 (für den S), 23 u. 24, 25 u. 26 (für den P), 27 u. 29, sowie 28 u. 30. Bei Nr. 3, 4, 7 u. 11 geschah dies in der Weise, dass nach der Auflösung des Rohrinhaltes die Flüssigkeit getheilt wurde, worauf in dem einen Theil die gewichts-, in dem anderen die maassanalytische Bestimmung erfolgte; bei den übrigen der eben aufgezählten Analysen kamen von derselber Substanz zur gewichts- und maassanalytischen Bestimmung je zwei besondere Portionen zur Verwendung.
3. Da keine den Phosphor als solchen enthaltende organische Verbindung zur Verfügung stand, wurde, was für das Resultat ganz

dasselbe, statt einer solchen das phosphorsaure Strychnin zur Untersuchung gewählt.

4. Bei der Analyse des Mais und des Rindfleisches wurde der Rohrinhalt zu 250 CC. gelöst und hierauf der Phosphor in 50 CC., der Schwefel in 100 CC. und das Chlor ebenfalls in 100 CC. bestimmt.
5. Für die Analyse des Fischbeins wurden vier Verbrennungen ausgeführt; zwei derselben dienten, nachdem der Rohrinhalt zu je 250 CC. gelöst worden, zur Bestimmung des Phosphors und des Chlors in der Weise, dass jedesmal 100 CC. zur Phosphor- und 150 CC. zur Chlorbestimmung gewählt wurden. Vor der Titrirung der Phosphorsäure wurde die 100 CC. betragende Flüssigkeit auf 50 CC. eingeengt. Bei den beiden anderen Analysen wurde die Substanz unter Anwendung von fortwährendem Sauerstoffüberschuss im Schiffchen verbrannt.
6. Es wurde beabsichtigt, auch im Leuchtgase den Schwefel gewichts- und maassanalytisch zu bestimmen; das am 12. und 15. Juli untersuchte Leuchtgas der Leipziger Gasanstalt erwies sich indessen als vollkommen schwefelfrei. (Vergl. hierzu meine ebenfalls in diesen Untersuchungen enthaltene Mittheilung: «Zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase.»)

IV. Beleganalysen.*)

Substanz	Angew. Menge in Grm.	Gefunden in 100 G.-Thln.	Absoluter Bestimmungsfehler in Grm.	Länge des Rohres	Beschickung des Rohres	Ungefähre Dauer der Verbrennung
: Phosphors. trychnin**)	0,6050	G. 5,996 P		40 Cm.	10 Cm. Kalk	1/2 St.
2. Kakodylsäure	0,4360	G. 54,056 As statt 54,348	— 0,00127 As	50 Cm.	10 Cm. Kalk 5 „ Glas 15 „ Asbest	1 St.
3. Kakodylsäure	0,4825	G. 54,181 As statt 54,348	— 0,00080 As			
		M. 53,974 As statt 54,348	— 0,00180 As			
4. Kakodylsäure	0,3860	G. 54,047 As statt 54,348	— 0,00116 As		10 Cm. Natronkalk 5 „ Glas 15 „ Asbest	
		M. 54,109 As statt 54,348	— 0,00092 As			

*) Die den Procentzahlen vorgesetzten Buchstaben G. und M. bedeuten, dass die betreffenden Resultate beziehungsweise auf gewichts- oder maassanalytischem Wege erhalten worden sind.

**) Bei den Analysen Nr. 1 und 19 glaubte ich das phosphorsaure Strychnin

Substanz	Angew. Menge in Grm.	Gefunden in 100 G.-Thln.	Absoluter Bestimmungsfehler in Grm.	Länge des Rohres	Beschickung des Rohres	Ungefähre Dauer der Verbrennung
5. Carbothialdin	0,3810	G. 39,558 S statt 39,506	+ 0,00020 S	50 Cm.	10 Cm. Kalk 5 „ Platin 15 „ Asbest	1 St.
6. Carbothialdin	0,3430	G. 39,625 S statt 39,506	+ 0,00040 S			
7. Sulfocarbamid	0,3725	G. 41,931 S statt 42,105	— 0,00064 S		10 Cm. Natronkalk 5 „ Platin 15 „ Asbest	
		M. 41,792 S statt 42,105	— 0,00116 S			
8. Chloroform	0,3110	M. 89,000 Cl statt 89,121	— 0,00037 Cl	48 Cm.	10 Cm. Kalk 5 „ Platin 20 „ leer	½ St.
9. Benzoylchlorid	0,3575	M. 25,016 Cl statt 25,267	— 0.00089 Cl		10 Cm. Natronkalk 5 „ Platin 15 „ Asbest	
10. Naphtalintetrachlorid	0,4135	M. 52.309 Cl statt 52,593	— 0,00117 Cl			
11. Aethylbromid	0,4085	G. 73,225 Br statt 73,394	— 0,00069 Br	48 Cm.	10 Cm. Natronkalk 5 „ Platin 20 „ Asbest	
		M. 73,050 Br statt 73,394	— 0,00140 Br			
12. Monobrombenzol	0,5450	M. 51,083 Br statt 50,955	— 0,00070 Br	38 Cm.	10 Cm. Natronkalk 5 „ Platin 15 „ Asbest	½ St.
13. Monobromkampfer	0,5860	M. 34,813 Br statt 34,632	+ 0,00106 Br	50 Cm.		
14. Monobromkampfer	0,3855	M. 34,991 Br statt 34,632	+ 0,00138 Br			
15. Aethyljodid	0,3375	M. 81,080 J statt 81,410	— 0,00111 J	48 Cm.	10 Cm. Natronkalk 5 „ Platin 20 „ Asbest	
16. Amyljodid	0,3350	G. 64,012 J statt 64,141	— 0,00043 J	43 Cm.	10 Cm. Natronkalk 5 „ Platin 15 „ Asbest	½ St.
17. Hexyljodid	0,3005	M. 59,802 J statt 59,906	— 0,00031 J			
18. Hexyljodid	0,3180	M. 59,607 J statt 59,906	— 0,00095 J			

von der Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2 . H_3PO_4 + H_2O$ (Th. Anderson, Annal. d. Chem. u. Pharm. **66,** 55) mit einem Procentgehalt von 6,888 Phosphor liege in reiner Beschaffenheit zur Untersuchung vor. Die beiden Analysen ergaben jedoch im Mittel nur 6,002 Phosphor. Ungeachtet des im Vergleich zu der Theorie also zu niedrig gefundenen Phosphorgehaltes wurden, da dieses minus ohne Zweifel von einer Verunreinigung des Salzes herrührt, die betreffenden Analysen, welche fast dieselbe Zahl lieferten, dennoch angeführt, da sie jedenfalls die Uebereinstimmung der ausgeführten maass- und gewichtsanalytischen Bestimmungen der erhaltenen Phosphorsäure zeigen.

Substanz	Angew. Menge in Grm.	Gefunden in 100 G.-Thln.	Absoluter Bestimmungsfehler in Grm.	Länge des Rohres	Beschickung des Rohres	Ungefähre Dauer der Verbrennung
19. Phosphorsaures Strychnin und Jodoform	0,3370 + 0,3235	M. 6,007 P M. 96,082 J statt 96,701	— 0,00200 J	40 Cm.	10 Cm. Natronkalk	1/2 St.
20. Kakodylsäure und Bibromanthracen	0,2575 + 0,2555	M. 53,921 As statt 54,348 M. 47,593 Br statt 47,619	— 0,00109 As — 0,00006 Br	50 Cm.	10 Cm. Natronkalk 5 „ Glas 15 „ Asbest	
21. Aethylsenföl und Benzoylchlorid	0,2650 + 0,3085	G. 36,781 S statt 36,782 M. 25,160 Cl statt 25,267	— 0,00033 Cl	43 Cm	10 Cm. Natronkalk 5 „ Platin 15 „ Asbest	1 St.
22. Carbothialdin und Naphtalintetrachlorid	0,2050 + 0,3435	M. 39,485 S statt 39,506 M. 52,490 Cl statt 52,593	— 0,00004 S — 0,00035 Cl	50 Cm.	10 Cm. Kalk 5 „ Platin 15 „ Asbest	
23. Mais (lufttrocken)	10,5600	G. 0,253 P 0,272 S 0,012 Cl		50 Cm.	10 Cm. Kalk	1 St.
24. Mais (lufttrocken)	5,4400	M. 0,241 P 0,332 S 0,014 Cl				1/2 St.
25. Rindfleisch (getrocknet bei 110° C.)	10,7100	G. 0,780 P M 0,805 S 0,124 Cl		70 Cm.	10 Cm Natronkalk	1 1/2 St.
26. Rindfleisch (getrocknet bei 110° C.)	5,3400	M. 0,782 P 0,881 S 0,103 Cl		50 Cm.	10 Cm. Kalk	3/4 St.
27. Fischbein (lufttrocken)	5,8400	G. 0,185 P 0,034 Cl			10 Cm. Natronkalk	
28. Fischbein (lufttrocken)	1,0140	G. 2,909 S			10 Cm. Natronkalk 5 „ Platin 15 „ Asbest	1/2 St.
29. Fischbein (lufttrocken)	10,8600	M. 0,207 P 0,054 Cl		60 Cm.	10 Cm. Kalk	1 1/2 St.
30. Fischbein (lufttrocken)	2,2415	M. 2,885 S			10 Cm. Kalk 5 „ Platin 15 „ Asbest	1 St.

Leipzig, den 15. August 1876.

IV.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Arsensäure und der Phosphorsäure durch Uranlösung.

Von der von Bödeker*) herrührenden maassanalytischen Bestimmung der Arsensäure durch eine titrirte Lösung von salpetersaurem Uranoxyd bin ich etwas abgewichen; die Methode wird dadurch einfacher und nach meinem Dafürhalten auch genauer.

Die von mir vorgenommene Veränderung des Verfahrens besteht in Folgendem: Nachdem man das betreffende arsensaure Salz zuerst in Wasser, Salpeter- oder Salzsäure wie gewöhnlich gelöst hat, gibt man vorsichtig Natronhydrat (oder Ammon) tropfenweise in die Flüssigkeit, bis ein in dieselbe gebrachtes stark rothes Stückchen Lackmuspapier seine Farbe in intensives Blau umgewechselt hat (bei Gegenwart von freier Arsensäure oder Phosphorsäure würde man ebenso operiren) und fügt hierauf wie bisher Essigsäure bis zur stark sauren Reaction zu; ein nachheriger weiterer Zusatz von essigsaurem Natron (essigsaurem Ammon) vor dem Titriren findet nicht statt. Den Zusatz des Natronhydrates (oder Ammons) und der Essigsäure nimmt man am sichersten in der Kälte vor, um bei Gegenwart der alkalischen Erden (mit Ausnahme der Magnesia) eine etwaige theilweise Ausfällung der arsen- (oder phosphor-) sauren Salze derselben zu verhindern.

In der angegebenen Weise gelangt nur eine sehr geringe Menge von essigsaurem Natron (oder Ammon) in die Lösung, und da für die vorliegenden Bestimmungen eine grössere Quantität dieser die Reaction von Ferrocyankalium auf Uranlösung ungemein beeinträchtigenden Salze nicht erforderlich, so lässt sich beim Titriren der Arsensäure die Endreaction mit Ferrocyankaliumlösung, wenn die Flüssigkeit nicht zu verdünnt ist, sehr scharf direct nachweisen. Verfährt man wie eben angegeben, so wird also die bisher vorgenommene Correctur**) überflüssig, denn alsdann fallen Gehalt und Wirkungswerth der Uranlösung so gut wie zusammen. Freie Mineralsäure soll die Uranlösung durchaus nicht enthalten.

Zu einer jeden Bestimmung nimmt man nicht mehr als 50 CC. Lösung — ein Quantum, das man sich nöthigenfalls durch Theilung oder

*) Annal. d. Chem. und Pharm. **117,** 195; vergl. auch Fresenius, Anl z. quant. chem. Anal. 5. Aufl. S. 311 und 6. Aufl. S. 375.

**) Fresenius, Anl. z. quant. chem. Anal. 5. Aufl. 312 u. 6. Aufl. S. 376.

auch durch Eindampfen herstellt — wie dies auch bei der maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure mit Uranlösung geschieht.

Die Phosphorsäurebestimmungen habe ich genau in derselben Weise ausgeführt, wie eben für die Arsensäurebestimmungen beschrieben worden, also insbesondere mit sorgfältiger Vermeidung eines Zusatzes störender Mengen von essigsaurem Natron (oder essigsaurem Ammon)*) und mit demselben guten Erfolge, selbst zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Phosphor (Phosphorsäure), wie sie z. B. in den Vegetabilien und Animalien enthalten sind.

Die für die Phosphorsäurebestimmungen benutzte Uranlösung (auf 1 Ltr. etwa 20 Grm. Uranoxyd enthaltand) dient auch zu den Arsensäurebestimmungen.

Erst nach dem jedesmaligen Zusatze der Uranlösung, namentlich nachdem zuerst die Hauptmenge derselben der kalten Flüssigkeit zugefügt worden,**) wird die Lösung einige Minuten lang bis zum Kochen erhitzt und ausserdem die Titrirung bei der Arsensäure sowohl wie bei der Phosphorsäure bis auf 0,1 CC., dem nur die sehr kleine Menge von etwa 0,0005 Phosphorsäure (oder 0,00022 Phosphor) und 0,00081 Arsensäure (oder 0,00053 Arsen) entspricht, genau ausgeführt. Nach dem jedesmaligen Zusatze von Uranlösung und Kochen prüft man in bekannter Weise mit einer schwach gefärbten gelben Blutlaugensalzlösung, ob die Ausfällung beendigt ist und man betrachtet sowohl bei den Arsensäure- wie Phosphorsäurebestimmungen den Punkt als die Endreaction, bei dem ein paar Tropfen der Lösung, nachdem dieselbe, wie schon bemerkt, einige Minuten lang zum Kochen erhitzt worden, auf einem Porcellanteller ausgebreitet und mit einem Tropfen der Ferrocyankaliumlösung zusammengebracht eine ganze schwache, eben erkennbare Reaction durch Bildung des bekannten braunen Niederschlages von Uranferrocyanid hervorbringt. Hat sich die Endreaction eingestellt, so wird die Flüssigkeit, ohne erneuten Zusatz von Uranlösung noch einmal einige Minuten bis zum Kochen erhitzt und in derselben Weise wiedergeprüft; tritt die Endreaction auch jetzt wieder ein, so ist der Versuch beendigt.

Bei Einhaltung der eben dargelegten Form des Verfahrens habe ich genaue Zahlen erhalten und ist mir demnach bei meinen Versuchen, bei denen verhältnissmässig viel Kalk in der Lösung sich befand, die in

*) Vergl. Heidepriem, Chem. Centralbl. 1871, sowie Fresenius, Neubauer und Luck, Fresenius' Zeitschr. **10**, 146.

) Vergl. Schumann, Fresenius' Zeitschr. **11, 391.

Fresenius' Anl. z. quant. chem. Anal. 6. Aufl. S. 413 für die betreffenden Phosphorsäurebestimmungen erwähnte Fehlerquelle, der zufolge man bei Gegenwart von viel Kalk fast immer zu wenig Phosphorsäure findet, weil beim Erhitzen etwas phosphorsaurer Kalk mit ausfällt, nicht hindernd entgegengetreten. Ich vermuthe daher, dass entweder durch die nur sehr unbedeutende Menge des in Lösung befindlichen essigsauren Natrons (s. hierüber Handb. der analyt. Chem. von H. Rose, 6. Aufl., vollendet von R. Finkener, Bd. 2, S. 532) oder durch den Zusatz der Hauptmenge der Uranlösung vor dem Erhitzen die Abscheidung von phosphorsaurem Kalk, wenigstens in einer das Resultat beeinflussenden Weise, verhindert wurde.

Der Zusatz der Hauptmenge der Uranlösung zu der kalten Flüssigkeit lässt sich bei der Untersuchung von Substanzen, deren Phosphor- oder Arsengehalt annähernd bekannt ist, direct einhalten; bei anderen Substanzen verfährt man zu diesem Zwecke vortheilhaft in der Weise, dass man zweimal titrirt, das erstemal blos auf 1 CC. genau und das zweitemal erst endgültig bis auf 0,1 CC. Die zur heissen Lösung noch zuzusetzende Quantität der Uranlösung ist dann nur noch eine sehr geringe und in demselben Grade würde auch das Mitausfallen des phosphorsauren Kalkes abnehmen.

Als Belege führe ich an die Analysen Nr. 1 u. 19, 23 u. 24, 25 u. 26, sowie 27 u. 29 (für die Phosphorsäure), ferner Nr. 2 u. 20, 3, 4, (für die Arsensäure) der zu meiner S. 43—57 der vorliegenden Untersuchungen enthaltenen Abhandlung: «Eine neue Methode zur gewichts- oder maassanalyt. Bestimmung von Phosphor, Arsen, Schwefel, Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen etc.» gehörenden Tabelle. Nach dieser Methode wurden die in den betr. organischen Substanzen vorhandenen Elemente Arsen und Phosphor, unter Zerstörung der organischen Materie durch Oxydation im Sauerstoffstrom, in Arsen- und Phosphorsäure verwandelt und durch Kalk oder Natronkalk gebunden; in den so erhaltenen arsen- und phosphorsauren Salzen wurden dann die Bestimmungen der beiden Säuren ausgeführt.

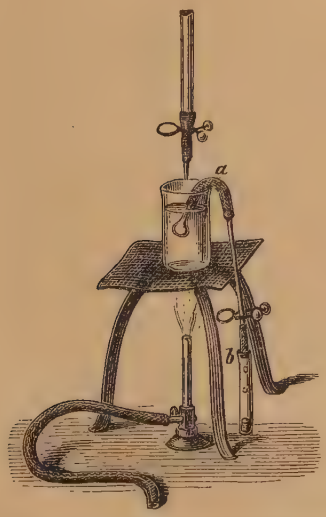
Leipzig, den 15. Aug. 1876.

V.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung in sauren Flüssigkeiten.

Ein Verfahren, welches bei der directen Titrirung der Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung den Endpunkt der Reaction genau erkennen lässt, hat R. Wildenstein in Fresenius' Zeitschrift **1**, 431 — 437 angegeben. Dieses Verfahren habe ich in einer Weise modificirt, dass es ganz allgemein anwendbar wird, dass man also die Schwefelsäure in allen Fällen, in denen sie bisher gewichtsanalytisch bestimmt wurde, jetzt auch maassanalytisch in kurzer Zeit bestimmen kann. Eine solche Verallgemeinerung der Anwendbarkeit der maassanalytischen Bestimmungsweise der Schwefelsäure in sauren Flüssigkeiten, schien mir, abgesehen von der Zeitersparniss, welche maassanalytische Bestimmungsweisen überhaupt mit sich bringen, um so wichtiger, als der aus einer viel fremde Salze enthaltenden Lösung gefällte schwefelsaure Baryt auch nach dem besten Auswaschen durch diese Salze noch so stark verunreinigt ist, dass er, bevor die Bestimmung als endgültig angesehen werden kann, nach dem Glühen noch einem Reinigungsprocess unterworfen werden muss.

Fig. 2.



Um den Endpunkt der Ausfällung deutlich erkennen zu können, bediente sich Wildenstein einer Glasflasche mit abgesprengtem Boden (oder einer Glasglocke mit Tubus) und mit nach unten gekehrtem Halse, durch welchen ein kleines Heberfilter in das Gefäss reicht. Dieses Heberfilter ermöglicht es, jederzeit eine Probe der Lösung klar abzuziehen und durch Zusatz von ein paar Tropfen der titrirten Chlorbaryumlösung aus der Bürette zu prüfen, ob die Endreaction erreicht ist. Die Glasglocke soll etwa 900—950 CC. Inhalt haben.

Ich habe den Apparat nun in der Weise abgeändert, dass anstatt der Glasflasche mit abgesprengtem Boden (oder der Glasglocke mit Tubus) ein gewöhnliches Becherglas zur Anwendung kommt. Das kleine Heberfilter wird dann, wie die beistehende Figur 2 zeigt, auf dem Rande

des Becherglases hängend in die heisse Flüssigkeit eingeführt, nachdem man es vorher durch Eintauchen mit heissem Wasser ganz angefüllt hat. Dies kann auch vortheilhaft und ohne Gefahr für eine Verletzung des Heberfilters, unter Anwendung von nur sehr wenig heissem Wasser, durch vorsichtiges Saugen mit dem Munde geschehen, namentlich wenn der zum Ueberbinden der Trichterglocke dienende, das Filtrirpapier einschliessende Baumwollstoff dicht genug ist. Die Biegung des Hebers besteht aus einem Stück Kautschukschlauch, ebenso das Ende des aus dem Glase hervorragenden Heberarmes. Die Strecke von a bis b beträgt etwa 18—20 Cm.

Durch diese Form des Apparates ist man einmal in der Lage, demselben kleinere Dimensionen zu geben, also mit concentrirteren Lösungen zu arbeiten, dann auch während des Titrirens die Flüssigkeit andauernd bis zum beginnenden Sieden zu erhitzen und demnach in der für die vollständige Ausfällung der Schwefelsäure möglichst günstigen Temperatur zu erhalten; beide Umstände aber bedingen den Vortheil, dass die Endreaction verschärft wird, und dass man so genau titriren kann, dass der Fehler 0,1 CC. der anzuwendenden Fünftel-Normal-Chlorbaryumlösung nicht überschreitet.

Das anzuwendende Becherglas hat einen Inhalt von etwa 250 CC., die Oeffnung des kleinen Saugfilters beträgt nur etwa 1,5 Cm. im Durchmesser, und der ganzen Saugvorrichtung gibt man eine solche Dimension, dass sie nicht über 15 CC. Flüssigkeit fasst; die zum jedesmaligen Titriren sowie zur Stellung des Titers dienende Flüssigkeitsmenge betrage etwa 150—200 CC., und zwar im allgemeinen innerhalb dieser Grenzen beziehungsweise mehr oder weniger, je nachdem die Bestimmung den Verbrauch von weniger oder mehr Chlorbaryumlösung erfordert.

Der Versuch ist beendigt, wenn 0,1 der Chlorbaryumlösung, deren Wirkungswerth man durch Titriren bekannter Mengen eines reinen schwefelsauren Salzes vorher ermittelt hat, in einer klar abgesaugten Probe der Lösung nach dem Umschütteln eben keine Trübung mehr hervorbringt. — Da Verbindungen verhältnissmässig schwefelsäurereich sind, würde man in vielen Fällen bedeutende Mengen der Chlorbaryumlösung gebrauchen; man wird daher, wenn man es nicht vorzieht, nur einen entsprechenden Theil der Flüssigkeit zur Titrirung zu verwenden, zuerst auch mit Normallösung nicht ganz ausfällen und dann erst mit der Fünftellösung beendigen können. Ferner wird man, wenn Bestimmungen von nicht annähernd bekannten Schwefelsäuremengen vorliegen, oft vortheilhaft so verfahren, dass man zuerst in einem Theil blos annähernd, etwa

auf 1 CC. mit Normal (oder auch Fünftel-Lösung) titrirt und den Versuch hierauf in einem zweiten Theil mit Fünftellösung beendigt, oder dass man von vornherein etwas mehr Fünftel-Chlorbaryumlösung als nöthig zusetzt und dann mit gleichwerthiger Schwefelsäurelösung zurücktitrirt. —

Bis auf die eben erwähnten Abweichungen bleibt Alles so, wie es Wildenstein beschrieben hat, und verweise ich daher betreffs der Einleitung und Ausführung des Versuches auf dessen schon eingangs erwähnte Originalabhandlung, sowie auf Fresenius' Anl. z. quant. chem. Anal. 5. Aufl. S. 327—329 und 6. Aufl. S. 395—397.

Die Fünftel-Normal-Chlorbaryumlösung, enthaltend 24,392 Grm. $Ba Cl_2 + 2$ aq. im Liter, entspricht auf 0,1 CC. nur 0,0008 Schwefelsäure (oder 0,00028 Schwefel), bis auf ein Zehntel CC. kann man aber mit Sicherheit titriren. Die Genauigkeit der Schwefelsäurebestimmungen in der angegebenen Form ist denn auch, verglichen mit den entsprechenden auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen Bestimmungen, eine vollkommen genügende, und habe ich den erwähnten Weg der maassanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure mit grossem Vortheil für die Ermittelung des Schwefelgehaltes, nicht nur in organischen Verbindungen, sondern auch in solchen Fällen benutzt, in denen nur sehr kleine Mengen von Schwefelsäure, wie man dieselben z. B. bei der Verbrennung von Vegetabilien, Animalien oder auch des Leuchtgases erhält, zugegen sind. Die Lösung darf bei diesen, wie auch bei den gewichtsanalytischen Bestimmungen der Schwefelsäure nicht stark sauer sein.

Als Belege führe ich an die Analysen Nr. 7, 22, 23 u. 24, 25 u. 26, sowie 28 u. 30 der zu meiner S. 43—57 der vorliegenden Untersuchungen enthaltenen Abhandlung: «Eine neue Methode zur gewichts- oder maassanalyt. Bestimmung von Phosphor, Arsen, Schwefel, Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen etc.» gehörenden Tabelle. Nach dieser Methode wurde der in den betreffenden organischen Substanzen vorhandene Schwefel unter Zerstörung der organischen Materie durch Oxydation im Sauerstoffstrome in Schwefelsäure verwandelt und als solche an eine vorgelegte Kalk- oder Natronkalkschicht gebunden; in dem so erhaltenen schwefelsauren Kalk oder Natron wurden die Bestimmungen vorgenommen.

Leipzig, den 15. Aug. 1876.

VI.

Zur Reinigung des bei quantitativen Analysen erhaltenen schwefelsauren Baryts.

Der schwefelsaure Baryt reisst bekanntlich, sobald er aus Flüssigkeiten abgeschieden wird, welche grössere Mengen anderer, namentlich salpetersaurer Salze enthalten, stets grössere Mengen dieser Salze mit nieder, die sich auch durch das beste Auswaschen mit kochendem Wasser nicht entfernen lassen. Fresenius empfiehlt in der 5. Aufl. seiner Anl. z. quant. chem. Analyse S. 324 einen derartigen verunreinigten schwefelsauren Baryt nach dem Glühen mit einigen Tropfen Salzsäure zu befeuchten, dann heisses Wasser zuzufügen, die Klümpchen gut zu zertheilen, die Flüssigkeit alsdann durch ein kleines Filter abzufiltriren, den Niederschlag von neuem auszuwaschen und hierauf erst zur endgültigen Bestimmung zu schreiten.

Während mich nun die eben angegebene einmalige Reinigung mit Salzsäure und Wasser oft noch nicht die gewünschten Zahlen erreichen liess, hat mir die Wiederholung des Reinigungsprocesses in der nachfolgend beschriebenen Weise ohne Ausnahme genaue Resultate geliefert.

Der Niederschlag wird also nach dem Glühen im Tiegel mit einigen, 3—4 Tropfen ziemlich starker Salzsäure versetzt, worauf man ein paar CC. Wasser zufügt. Man zertheilt nun die Klümpchen gut mit einem kleinen Glasstabe und erwärmt dann die Flüssigkeit, so dass sie nicht ins Kochen geräth etwa 2 Minuten lang über einer Flamme. Die über dem Niederschlage stehende Lösung giesst man jetzt durch ein kleines Filter ab und wiederholt dann den eben angegebenen Process, ohne vorerst mit heissem Wasser auszuwaschen, fünfmal. Nun erst wäscht man aus und prüft die ablaufende Flüssigkeit mit Schwefelsäure auf Chlorbaryum. Trübt sie sich noch merklich, so erneuert man die Reinigung, welche nach mehreren Versuchen, die ich unter den ungünstigsten Verhältnissen anstellte — wenn nämlich, was ich besonders hervorhebe, die Schwefelsäure mit einem bedeutenden Ueberschusse von Chlorbaryum und aus salpetersaurer Lösung gefällt worden war — etwa bei der 8. Wiederholung entweder eine vollständige Entfernung der fremden Bestandtheile bewirkt hat, oder doch nur noch so geringe Mengen von denselben aufnimmt, dass sie von keinem Belange mehr sind.

Der Prüfung auf Chlorbaryum kann man sich hierbei stets als Indicators bedienen.

Wenn man sich die Mühe nimmt, nach dem jedesmaligen Reinigen

auch auszuwaschen und die erhaltene Flüssigkeit alsdann jedesmal in einem besonderen kleinen Becherglase mit etwas Schwefelsäure versetzt, so kann man bei der nachherigen Vergleichung der erhaltenen Proben eine allmähliche Abnahme der Verunreinigung deutlich wahrnehmen.

Eine Zersetzung des schwefelsauren Baryts findet bei der Einhaltung der erwähnten Verhältnisse, da das Reinigen bis zum vollständigen Verschwinden der Reaction von Schwefelsäure auf Chlorbaryum zu treiben ist, nicht statt; auch wurden die übrigen verunreinigenden Salze, wie die von mir erhaltenen guten Resultate beweisen, mit entfernt.

Der Zusatz grösserer Mengen von Salzsäure als angegeben, und das Erhitzen der sauren Flüssigkeit zum Kochen bewirken eine Zersetzung des schwefelsauren Baryts, so dass man dann in der ablaufenden Flüssigkeit nicht nur stets Chlorbaryum finden wird, sondern auch Gefahr läuft, das anfängliche Zuviel des Resultates nun in ein Zuwenig zu verwandeln.

Das eben angegebene Reinigungsverfahren empfiehlt sich den anderen beiden in Fresenius' Anl. z. quant. chem. Anal. 6. Aufl. S. 392 erwähnten, namentlich aber demjenigen derselben, nach dem man den schwefelsauren Baryt mit 4 Thl. kohlensaurem Natron schmelzt und dann die Schwefelsäure wiederum bestimmt, durch geringeren Zeitaufwand; denn innerhalb einer Stunde lässt es das gewünschte Ziel sicher erreichen.

Im Allgemeinen wird man sich allerdings am besten statt der gewichtsanalytischen Methode der schnell und leicht ausführbaren maassanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure bedienen, die ich durch eine Abänderung des R. Wildenstein'schen Verfahrens für alle Fälle anwendbar gemacht habe und die S. 61—63 dieser Untersuchungen mitgetheilt ist.

Nur wenn man es mit einer oder mit wenigen Bestimmungen zu thun und die titrirte Chlorbaryumlösung nicht zur Hand hat, wird die Gewichtsbestimmung der Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt und erforderlichenfalls das angegebene Reinigungsverfahren von Vortheil sein.

Belege für dasselbe bilden die Analysen Nr. 5, 6, 7 und 21 der zu meiner S. 43—57 der vorliegenden Untersuchungen enthaltenen Abhandlung: «Eine neue Methode zur gewichts- oder maassanalytischen Bestimmung von Phosphor, Arsen, Schwefel, Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen etc.,» gehörenden Tabelle. Nach dieser Methode wurde der in den betreffenden organischen Substanzen enthaltene Schwefel unter Zerstörung der organischen Materie durch Oxydation im Sauerstoffstrom in Schwefelsäure verwandelt und als solche an eine vorgelegte Kalk- oder Natronkalkschicht gebunden; der so erhaltene schwefelsaure Kalk oder

das schwefelsaure Natron wurde in Wasser und Säure, Salz- oder Salpetersäure gelöst, die Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausgefällt und der erhaltene schwefelsaure Baryt in der beschriebenen Weise gereinigt. Auch für die Analysen Nr. 4, 5 und 6, der in Fresenius' Zeitschrift **15,** 27 (S. 31 dieser Untersuchungen) enthaltenen Tabelle wurde das angegebene Reinigungsverfahren befolgt.

Leipzig, den 15. Aug. 1876.

VII.

Zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase.

In Fresenius' Zeitschrift **15,** 175 (S. 32—43 dieser Untersuchungen habe ich eine neue Methode zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase mitgetheilt. Zu meiner S. 1 ff. dieser Untersuchungen enthaltenen Abhandlung beabsichtigte ich nun als Belege auch zwei im Leuchtgase ausgeführte Schwefelbestimmungen anzuführen, und zwar sollte die bei der Auflösung des Rohrinhaltes erhaltene Lösung in zwei Hälften getheilt und dann die Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure in der einen Hälfte gewichts- und in der andern Hälfte maassanalytisch erfolgen. (Vergl. hierzu meine S. 61—63 dieser Untersuchungen enthaltene Abhandlung: «Zur maassanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung in sauren Flüssigkeiten.»)

Das am 12. und 15. Juli untersuchte Leuchtgas der Leipziger Gasanstalt erwies sich aber als vollkommen schwefelfrei. Ich glaube indessen nicht — und aus diesem Grunde bespreche ich den vorliegenden Gegenstand an dieser Stelle — das erhaltene Resultat sei etwa darin zu suchen, dass das nach meiner Methode zur Untersuchung gelangende Volum von etwa 10 Ltr. Gas ein zu kleines sei. Ich bin vielmehr der Ansicht, dass man ein Leuchtgas, welches in 10000 CC. keine nachweisbare Menge von Schwefel enthält, als schwefelfrei bezeichnen kann, denn während der in England gesetzlich festgestellte Schwefelgehalt, den das gereinigte Leuchtgas höchstens enthalten darf, 0,0057 Grm. auf 10000 CC. beträgt, findet sich unter den zu meiner Methode mitgetheilten fünf Belegen, keiner der diesen Schwefelgehalt erreicht, wogegen sich die kleine Menge von 0,0029 Grm. Schwefel auf 10000 CC., und zwar durch Verbrennen von nur 2883 CC. Gas, noch sehr gut ermitteln liess.

Leipzig, den 15. Aug. 1876.